



Proyecto Final de Carrera:

**Caracterización de la
Respuesta
Piezoeléctrica de
Compuestos Basados
en
PVDF – BaTiO₃**

Rafael Vela Cabello
Ingeniería Industrial Superior
Especialidad Materiales

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mi tutora, Dr. Dania Olmos por todo el tiempo y la dedicación que me ha prestado a lo largo de este Trabajo para enseñarme, darme consejos, corregirme y guiarme en un trabajo tan apasionante como es la investigación. Haber tenido la oportunidad de contar con su ayuda y conocimientos tiene un gran valor para mí.

He de agradecer también al departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid por haber puesto a mi disposición todos los medios para llevar a cabo este Trabajo.

Por último, y no menos importante, a mi familia y amigos, por animarme y estar ahí para cualquier cosa que necesitase, sin importar el qué o el cuándo.

RESUMEN

Gracias a sus características propiedades y sus múltiples aplicaciones, los materiales piezoeléctricos han ganado importancia en los últimos años. Un ejemplo de ello son los materiales compuestos de matriz polimérica y partículas cerámicas, como el formado por polifluoruro de vinilideno y titanato de bario. Ya que posee buenas propiedades mecánicas, piezoeléctricas y químicas, además de ser fácilmente procesables.

En este proyecto se desarrollaron varios métodos de ensayo para caracterizar la respuesta eléctrica de compuestos basados en PVDF-BaTiO₃. Este proceso incluyó desde idear y desarrollar el montaje de los ensayos elegidos, hasta la optimización de la geometría y configuración de las probetas de material compuesto; así como la toma de datos y su posterior análisis. Los experimentos que finalmente se utilizaron en la medida de la respuesta piezoeléctrica de los estudiados fueron dos; el primero consistió en lanzar una bola de acero de masa controlada y a una altura constante; y el segundo consistió en un motor oscilante que golpea a la muestra de forma periódica con una fuerza constante.

Una vez desarrollado dos métodos de ensayo, se estudió la respuesta piezoeléctrica en función de la cantidad de partículas de material cerámico embebidas en la matriz polimérica. Para ello se utilizaron las medidas realizadas a través del experimento de la bola vertical y del experimento del motor. Por medio del primer ensayo se pudo observar que: (i) a medida que aumenta la cantidad de cerámico en la muestra los valores picos de voltaje medidos aumentan, pero esta relación creciente se ve truncada en el caso del 10%. Dado que en valores tan altos de material cerámico su respuesta piezoeléctrica, que es opuesta a la del polímero, es significativa frente al del PVDF; (ii) respecto al tiempo de amortiguamiento, se puede ver una tendencia creciente del parámetro. En el caso del ensayo del motor se obtuvieron las siguientes conclusiones: (i) cuanto mayor es la cantidad de refuerzo cerámico, la respuesta se vuelve más atenuada en cuanto a valores pico, este comportamiento se atribuye, como se ha comentado anteriormente por el aumento de la influencia del efecto piezoeléctrico del titanato de bario frente al del PVDF, efecto que también se da en el experimento de la bola vertical, aunque en este caso el efecto aparece antes pudiéndose atribuir a la no liberación de la energía elástica de la probeta; (ii) El material responde de manera periódica y con una forma similar al anterior experimento.

ABSTRACT

Thanks to their specific properties and their multiple applications, the piezoelectric materials have grown in importance among the last years. An example of those materials is the nanocomposites such as those studied in this work, which consist in ceramic particles embedded in polymer matrix. In particular poly (vinylidene) fluoride and barium titanate nanoparticles were used due to their good mechanical, chemical and piezoelectric properties, plus the easily way to being process.

In this project, several different tests were developed in order to define the electric response of the PVDF-BaTiO₃ composite materials. This process included the design and development of the different experimental set-ups, the optimization of the geometry and the configuration of the composite specimens as well as the subsequent data acquisition and processing. Two experiments were used in to measure the piezoelectric response of the materials; the first one consisted in throwing a steel ball with a known mass and in a constant height; and the second one consisted in an oscillating engine that hits the specimens with a constant periodic force.

Once the two different tests have been developed, the piezoelectric behaviour was studied based on the amount of the ceramic particles dispersed in polymer matrix. Two different approaches were used, the steel ball experiment and the one of the oscillating engine. In relation to the first approach it was observed that by the first one has been observed: (i) the more quantity of ceramic particles there were specimens the lower the maximum and minimum values of the voltage were observed. This result may be attributed to the fact that the mechanic properties that has the specimen are improved. But this relation is broken in the test tubes with 10% mainly due to the fact that the BaTiO₃ piezoelectric response becomes more significant, and this response is opposite of the PVDF one; (ii) the damping time increases as the amount of BaTiO₃ does. The results obtained with the oscillating engine showed that: (i) the larger the amount of BaTiO₃ the weaker the electric signal it becomes. This behaviour may be explained, by the fact that the influence of the BaTiO₃ piezoelectric effect becomes more significant than that of the PVDF. However, in this case the effect appears before probably due to the fact that the elastic energy is not totally released; (ii) the material responses has a periodic response with the same morphology than that obtained for the steel ball approach.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. MOTIVACIÓN DEL PROYECTO.....	9
1.2. OBJETIVOS DEL TRABAJO	12
1.2.1. Objetivos Generales.....	12
1.2.2. Objetivos Específicos	12
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS	13
2.1. MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS. CONCEPTOS GENERALES DE PIEZOELECTRICIDAD ..	13
2.2. POLÍMEROS PIEZOELÉCTRICOS. POLIFLUORURO DE VINILIDENO (PVDF).....	19
2.3. MATERIALES NANO-COMPUESTOS. PVDF-BaTiO ₃	24
2.4. ENSAYOS Y CARACTERIZACION DE MATERIALES PIEZOELECTRICOS.....	29
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	35
3.1. MATERIALES	35
3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS	36
3.2.1. Composición de las muestras y nomenclatura empleada.....	36
3.2.2. Preparación de las muestras de material nanocompuesto	36
3.3. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN PIEZOELÉCTRICA DE LOS MATERIALES	45
3.3.1. Maquina universal de ensayos	45
3.3.2. Experimento de la bola vertical	47
3.3.3. Experimento de la bola inclinada.....	50
3.3.4. Motor vibracional.....	52
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
4.1. EXPERIMENTO DE LA BOLA VERTICAL.....	56
4.2. EXPERIMENTO DEL MOTOR	64
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	75
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS y BIBLIOGRAFÍA	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Al aplicar la tensión mecánica el centro de gravedad de las cargas negativas y positivas se mueve, produciendo una variación en el momento dipolar obteniéndose como consecuencia una diferencia de potencial entre las superficies del material normales a la tensión aplicada.	14
Figura 2.2. Estructura molecular del PVDF: α -form (trans-trans), TTTT; β -form (cis-trans), TGTG; γ -form, TTGTTG. (Átomos de Hidrógeno, blancos; átomos de carbono, grises y átomos de flúor, negros)	21
Figura 2.3. Estructura cristalina tipo perovskita, donde las esferas rojas son los átomos de oxígeno, las esferas azules pequeñas corresponden a los átomos de Titanio y las esferas azul claro más grandes representan los átomos de Bario.....	26
Figura 2.4. Estructuras cristalinas del BaTiO ₃ que adquiere en función de los rangos de temperatura (Wang, 2002).	26
Figura 2.5. Diagrama de los parámetros de red cristalina en función de la temperatura del titanato de bario (Wang, 2002).....	27
Figura 2.6. Diagrama de la variación de la permitividad de titanato de bario con la temperatura.	28
Figura 2.7. Descripción de las posibles geometrías de las probetas, requerimientos que han cumplir las mismas y las variables piezoeléctricas que se pueden medir en cada tipo de geometría (Sparkler ceramics PVT.LTD.).....	29
Figura 2.8. Imágenes de varios tipos de ensayos de la piezoelectricidad a través del método directo (Seminara, 2011).....	30
Figura 2.9.(A) Film de PVDF en el montaje del ensayo. (B) Diagrama de medida de la longitud de onda de la señal de salida frente al porcentaje de transmisión.	31
Figura 2.10. Representación del ensayo del primer ejemplo donde se ha medido la señal de voltaje de salida del ensayo y se ha representado frente a la deformación inducida. En la siguiente gráfica se representa el parámetro piezoeléctrico calculado a través de los datos medido, (Rathod, 2010).	32
Figura 2.11. Representación del ensayo del segundo ejemplo donde se han medido parámetros elásticos en función de la frecuencia de aplicación de la fuerza y a través de cálculo matemático se ha obtenido una función de algunos parámetros piezoeléctricos como el que se muestra, (Seminara, 2011).	33
Figura 2.12. Representación de los datos obtenidos del tercer ejemplo. En él se puede ver la señal medida en función de la presión ejercida a la probeta y como en la siguiente gráfica se analiza el parámetro del amortiguamiento, (Sharma, 2011).....	34
Figura 3.1. Bolsas con los 4 tipos de polvos que se han obtenido por molienda criogénica de alta energía.....	38
Figura 3.2. Probetas tipo sándwich.	39
Figura 3.3. Probetas de PVDF realizadas con la configuración libre.	40

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Figura 3.4. Probeta realizada con configuración tipo semi libre.....	41
Figura 3.5. Montaje de los portamuestras, discos de acero y polvo.	42
Figura 3.6. Imagen ampliada del montaje descrito.....	42
Figura 3.7 Montaje de portamuestras y pinzas donde se mantiene a través de las mismas una presión constante durante el tratamiento térmico.	43
Figura 3.8 Montaje parcial donde se puede observar los discos de acero con el polvo presionados por las pinzas de sujeción.....	43
Figura 3.9 Probeta preparada para ser sometida a los ensayos. Con un lado libre y otro adherido y en ambos un electrodo pegado con pegamento de plata.....	44
Figura 3.10 Máquina de Ensayos Shimadzu Autograph AG-I utilizada.	46
Figura 3.11 Montaje del ensayo de la bola vertical.	48
Figura 3.12 Montaje del ensayo de la bola vertical	49
Figura 3.13 Montaje del ensayo de la bola inclinada.....	51
Figura 3.14 Montaje del ensayo de la bola inclinada.....	52
Figura 3.15 Montaje del motor descompensado, barra y bola que golpea a los dos electrodos, donde se encuentra la probeta en medio, en el fondo de la figura se puede ver la fuente que alimentaba a dicho sistema.....	53
Figura 3.16 Señal obtenida en el osciloscopio del experimento.....	54
Figura 4.1. Señal producida por una probeta, con 0% de partículas de titanato de bario en el experimento de la bola vertical.	56
Figura 4.2. Reorientación de los dipolos cuando el PVDF es sometido a una fuerza en un sentido determinado (Dargaville, 2005).	58
Figura 4.3. Señal producida por una probeta, con 1% de partículas de titanato de bario en el experimento de la bola vertical.	59
Figura 4.4. Señal producida por una probeta, con 5% de partículas de titanato de bario en el experimento de la bola vertical.	59
Figura 4.5. Señal producida por una probeta, con 10% de partículas de titanato de bario en el experimento de la bola vertical	60
Figura 4.6.Representación de los voltajes máximos, V1 y V2, y su diferencia para cada muestra.	61
Figura 4.7.Representación de los voltajes picos, V3 y V4, y su diferencia para cada muestra...	61
Figura 4.8.Representación de los parámetros temporales, t1 y t2, para cada muestra en función del contenido en BaTiO ₃	62
Figura 4.9. Señal producida por una probeta, con 0% de partículas de titanato de bario en el experimento con el sistema motor.....	64
Figura 4.10. Ampliación del anterior diagrama. Señal producida por una probeta, con 0% de partículas de Titanato de bario en el experimento con el sistema motor.....	65

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Figura 4.11. Señal producida por una probeta, con 1% de partículas de titanato de bario en el experimento con el sistema motor.	66
Figura 4.12. Ampliación del anterior diagrama. Señal producida por una probeta, con 1% de partículas de Titanato de bario en el experimento con el sistema motor.	67
Figura 4.13. Señal producida por una probeta, con 5% de partículas de Titanato de bario en el experimento con el sistema motor.	67
Figura 4.14. Ampliación del anterior diagrama. Señal producida por una probeta, con 5% de partículas de Titanato de bario en el experimento con el sistema motor.	68
Figura 4.15. Señal producida por una probeta, con 10% de partículas de Titanato de bario en el experimento con el sistema motor.	68
Figura 4.16. Ampliación del anterior diagrama. Señal producida por una probeta, con 10% de partículas de Titanato de bario en el experimento con el sistema motor.	69
Figura 4.17. Representación de los voltajes picos y su diferencia para cada muestra, cabe destacar que se han realizados dos medidas de cada % de la serie.	70
Figura 4.18. Representación de los tiempos definidos para cada muestra, cabe destacar que se han realizados dos medidas de cada % de la serie.	71
Figura 4.19. Diagramas de Potencia de la FFT (transformada rápida de Fourier) de cada señal de datos obtenida. Se subraya el pico entorno a 88 s-1 en todos los casos.	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Aplicaciones más frecuentes de materiales piezoeléctricos, indicando cual es el tipo de material idóneo para cada caso, (Jiménez, 1995).	11
Tabla 3.1. Propiedades del PVDF comercial suministrado (Sigma Aldrich, Ficha técnica PVDF) 35	
Tabla 3.2. Desglose de medidas realizadas con la serie B en el ensayo de la bola vertical.	49
Tabla 3.3. Desglose de medidas realizadas con la serie B en el ensayo del motor vibracional. .	55
Tabla 4.1. Valores característicos de las curvas de señal obtenidas en el ensayo de la bola vertical para las probetas.	60
Tabla 4.2. Parámetros característicos de las curvas analizadas para el experimento del sistema motor. La muestra x%-B hace referencia a una segunda toma de datos de la probeta en sí. ...	69

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. MOTIVACIÓN DEL PROYECTO

Una definición clásica de piezoelectricidad -término griego para electricidad por presión- es la generación de polarización eléctrica de un material como respuesta a una tensión mecánica. Este fenómeno se conoce como efecto directo o efecto generador y se aplica fundamentalmente en la fabricación de sensores (vibradores de móviles, mecheros, etc.). Los materiales piezoeléctricos, utilizados también en actuadores, experimentan en este caso el efecto inverso o efecto motor, es decir, una deformación mecánica por aplicación de una señal eléctrica.

El efecto piezoeléctrico fue descubierto en 1880 por los hermanos Curie y P. Langevin. La primera aplicación fue en sonares durante la I Guerra Mundial. Langevin, en ese entonces, utilizó cristales de cuarzo. Tras la Primera Guerra Mundial comenzaron las investigaciones con materiales sintéticos piezoeléctricos. En las décadas de los 40 y 50, estos esfuerzos llevaron a la fabricación de las primeras cerámicas piezoeléctricas, de titanato de bario y de titanato zirconato de plomo (PZT's). A lo largo de las últimas cuatro décadas se han utilizado como materiales piezoeléctricos las cerámicas tipo perovskita (cerámicas de titanato de zirconio y plomo), principalmente en aplicaciones acústicas, entre otros motivos, por su alto módulo elástico, su elevada constante dieléctrica y sus bajas pérdidas dieléctricas y elásticas (Caballero, 1994). Sin embargo, aunque también se han empleado con éxito en otras muchas aplicaciones, las cerámicas piezoeléctricas presentan un número importante de limitaciones como bajas deformaciones, fragilidad y una alta densidad de masa que los convierten en materiales problemáticos para su aplicación en sectores como el aeronáutico o el eléctrico-electrónico.

Estas limitaciones llevaron a la búsqueda y desarrollo de nuevos materiales piezoeléctricos de otra naturaleza, fue en 1969 cuando se observó por primera vez un fuerte comportamiento piezoeléctrico en un polímero, el polifluoruro de vinilideno, PVDF (con un coeficiente de polarización del orden de 10 veces superior a los polímeros piezoeléctricos de la época). Actualmente el PVDF y sus copolímeros son los polímeros piezoeléctricos mayoritarios en el mercado. Este polímero semicristalino se caracteriza por presentar muy buenas propiedades piezoeléctricas, aunque estas características se pierden a temperaturas mayores que 90°C.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

El proyecto que se trata tiene como objetivo el desarrollo de nuevos materiales compuestos piezoeléctricos conformados por partículas cerámicas embebidas en una fase polimérica piezoeléctrica. Pero, ¿Por qué utilizar una combinación de materiales cerámicos y poliméricos? La clave está en obtener los beneficios que cada una de las fases otorga: excelentes propiedades tanto piezoeléctricas de los cerámicos, como mecánicas y durabilidad de los polímeros.

Es bien sabido que los cerámicos presentan altos coeficientes piezoeléctricos, lo que los coloca en una posición privilegiada entre los transductores; sin embargo, son frágiles. Por otro lado, los polímeros piezoeléctricos presentan buenas propiedades mecánicas, lo que los hace candidatos idóneos para múltiples aplicaciones, debido a que estos materiales serán sometidos a esfuerzos, movimiento y deformación durante años, que posiblemente un cerámico no sea capaz de soportar, es decir un comportamiento óptimo en fractura a fatiga. La conversión de energía mecánica a eléctrica dada por los polímeros, sin embargo, es menor a la obtenida por los cerámicos. De ahí, que una combinación de materiales dará lugar a una combinación de propiedades que pueden ser diseñadas y controladas mediante la composición y geometría de los materiales híbridos piezoeléctricos. Dichos materiales tendrán las características de eficiencia, bajo peso, y confiabilidad deseadas en un transductor de energía.

En principio los materiales descritos aquí se pueden aplicar en los diferentes dispositivos basados en la conversión de energía mecanoeléctrica. La utilización de uno u otro material dependerá de los requerimientos energéticos y de la precisión y sensibilidad de los dispositivos. En la Tabla 1.1 se indican las aplicaciones más clásicas de los transductores piezoeléctricos, así como el material más adecuado para cada aplicación (Jiménez, 1995).

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Dispositivo	Cerámica	PVDF	Composite (PVDF+Cerámica)
Acelerómetros	X		
Ignitores	X		
Hidrófonos	X	X	X
Micrófonos	X	X	X
Actuadores	X		
Motores	X		
Auriculares	X		
Zumbadores	X		
Altavoces	X	X	
Ventiladores		X	
Genera. Sonar	X		
Limpiadores	X		
Emulsionadores	X		
SAW	X		
Filtros	X		
Líneas de retardo	X		
Osciladores	X		
Transformadores	X		

Tabla 1.1 Aplicaciones más frecuentes de materiales piezoeléctricos, indicando cual es el tipo de material idóneo para cada caso, (Jiménez, 1995).

Actualmente son los piezoeléctricos cerámicos los que presentan mayores cotas de aplicación. Se puede decir que dominan ampliamente en todos los dispositivos comerciales. En algunas aplicaciones los polímeros (PVDF) están introduciéndose con bastante fuerza: hidrófonos, micrófonos y dispositivos de grandes superficies. En la ecografía ultrasónica, por ejemplo, los materiales compuestos presentan las mejores perspectivas y se están introduciendo progresivamente sustituyendo a los cerámicos.

Como se puede ver, las aplicaciones son múltiples, y según se avanza, no dejan de aparecer nuevas. Y a pesar de que el dominio de los materiales cerámicos piezoeléctricos queda patente, no hay que olvidar que los polímeros y los materiales compuestos que se derivan de la combinación de ambas familias están aumentando en prestaciones y características, por lo que cabe esperar que en un futuro no muy lejano adquieran mayor importancia en su uso para diferentes aplicaciones.

1.2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

1.2.1. Objetivos Generales

El presente trabajo persigue tres objetivos globales:

- **Caracterización de la respuesta piezoeléctrica** de los materiales compuestos basados en PVDF rellenos con BaTiO₃ a través del desarrollo de varios métodos de medida, analizando en cada caso diferentes parámetros.
- **Evaluación de la influencia del contenido de partículas de titanato de bario** en las características piezoeléctricas a través de los métodos anteriormente desarrollados.

1.2.2. Objetivos Específicos

Para llevar a cabo lo anterior se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- **Optimización del proceso de obtención** de las **probetas PVDF-BaTiO₃** sometidas a posterior estudio a través de los ensayos desarrollados.
- Desarrollo y optimización del método de medida **para la caracterización piezoeléctrica** de los compuestos basados en PVDF-BaTiO₃. En concreto, se planteó el estudio de la respuesta piezoeléctrica de los materiales a partir de tres tipos de estudios:
 - a. un experimento de caída libre de una bola de acero de masa controlada.
 - b. Experimento con un plano inclinado
 - c. Desarrollo de un dispositivo basado en un motor que aplica cargas cíclicas de forma periódica con el fin de obtener un mayor número de medidas.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS

2.1. MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS. CONCEPTOS GENERALES DE PIEZOELECTRICIDAD

Los materiales piezoeléctricos son aquellos que al sufrir una deformación en el material (a través de una fuerza aplicada en el mismo) inducen una polarización eléctrica que crea una diferencia de potencial, se conoce como efecto piezoeléctrico directo. En este tipo de materiales también se da el efecto contrario, esto es, ante la presencia de un campo eléctrico exterior, el material se deforma y lo hace proporcionalmente al valor de dicho campo (efecto piezoeléctrico inverso) (Esterly, 2002).

Este comportamiento físico característico fue observado por primera vez por los hermanos Jacques y Pierre Curie, en torno a 1880. En ese caso analizaron una sal de Rochelle. El primer piezoeléctrico en ser utilizado en dispositivos fue el cuarzo, ya que tiene este característico comportamiento de manera natural. Sin embargo no fue hasta los años 40 cuando se comenzaron a desarrollar los primeros materiales cerámicos piezoeléctricos, basados en el titanato de bario. Estos materiales presentan un comportamiento piezoeléctrico más intenso, permitiendo su desarrollo como sensor de vibraciones mecánicas, dando lugar a lo que hoy se conoce como sónares. Posteriormente se han ido desarrollando nuevos materiales cerámicos y polímeros que presentan mejores propiedades tanto piezoeléctricas como mecánicas y se han convertido en los materiales piezoeléctricos más utilizados. Esto se ha conseguido, entre otros motivos por el estudio continuado al que se ha sometido el PVDF, como por ejemplo análisis de sus diferentes fases, procesos de obtención de cada una de ellas....

Actualmente para conseguir respuestas de mayor calidad y precisión, se suele someter a los materiales a una polarización previa. Este proceso implica la aplicación de un campo eléctrico externo a una temperatura elevada (aunque siempre por debajo de la de fusión), y manteniendo el campo se va reduciendo la temperatura, de esta manera conseguimos una mayor uniformidad en los dominios de polarización del material.

Centrándonos en el aspecto físico y como se puede ver en la figura 2.1., al aplicar una tensión mecánica, el centro de gravedad de las cargas negativas y positivas cambia, produciéndose una variación en el momento dipolar. El efecto inverso también implica un comportamiento inverso.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

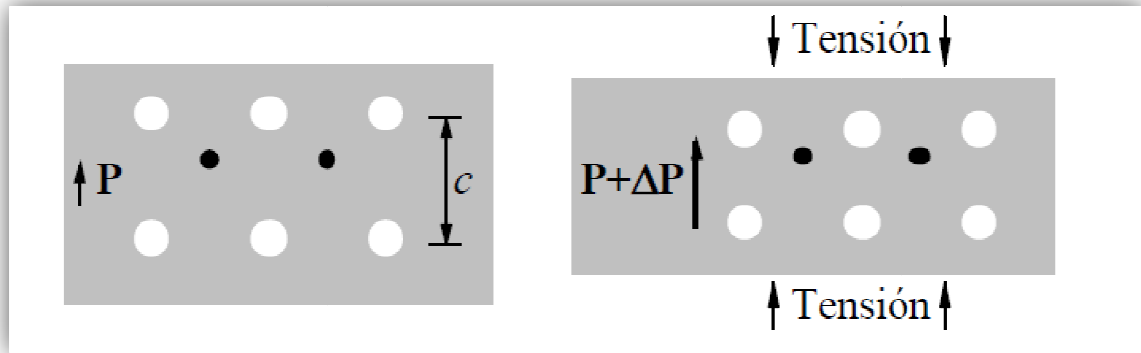


Figura 2.1. Al aplicar la tensión mecánica el centro de gravedad de las cargas negativas y positivas se mueve, produciendo una variación en el momento dipolar obteniéndose como consecuencia una diferencia de potencial entre las superficies del material normales a la tensión aplicada.

Las ecuaciones que rigen la piezoelectricidad en una dimensión son:

(Ecuación 2.1)

— — (Ecuación 2.2)

— — (Ecuación 2.3)

Donde

P: polarización [C/m²]

Z: tensión mecánica [N/m²]

d: coeficiente de deformación piezoeléctrica [m/V]

g: Coeficiente de tensión piezoeléctrica [m²/C]

E: Campo eléctrico [V/m]

χ : susceptibilidad eléctrica

e: deformación elástica

ξ : coeficiente de elasticidad [m²/N]

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Para definir las direcciones de las propiedades nos basaremos en un sistema cartesiano local, donde las direcciones X, Y y Z corresponden respectivamente a las direcciones 1, 2 y 3.

La dirección 3, se tomará siempre paralela a la dirección de polarización del piezoeléctrico. Es decir, la dirección que sigue el campo eléctrico externo que se induce en el efecto inverso, o la dirección del voltaje medido al estudiar el efecto piezoeléctrico directo. En caso de que se estudie o aplique una tensión a cortadura, se indicaría con el subíndice 5.

Los coeficientes piezoeléctricos tienen un doble subíndice, para definir de manera conjunta las direcciones de los diferentes efectos que se dan. El primer subíndice se utiliza para definir la dirección del campo eléctrico externo al que se somete el material o para establecer la carga que se produce. El segundo subíndice da la dirección de la deformación medida o de la carga aplicada.

En muchos piezoeléctricos, además de los subíndices que se acaban de describir, tenemos que definir unos superíndices, que nos dan información respecto de condiciones de contorno.

Definimos cuatro superíndices:

T= Tensión constante

E=Campo eléctrico constante

D=Desplazamiento eléctrico constante

S=Deformación constante

Los parámetros más importantes de los materiales piezoeléctricos son:

- **Constante d** o constante de deformación es una relación de la deformación mecánica producida por un campo eléctrico externo. Sus unidades son m/V

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

$$d_{ij} = \frac{\text{deformación inducida}}{\text{Campo eléctrico aplicado}}; \text{ Donde } \begin{cases} i \text{ es la dirección del término eléctrico} \\ j \text{ es la dirección del término mecánico} \end{cases}$$

(Ecuación 2.4)

Este coeficiente también se puede definir como la carga producida entre los electrodos del material y la fuerza aplicada en el mismo.

De esta forma se define la constante d_{33} como la relación entre un campo eléctrico en el sentido de polarización de la probeta y la deformación producida en la misma dirección.

- **Constante g** o coeficiente de voltaje. Mide la relación entre el campo eléctrico producido por una tensión aplicada. El campo eléctrico producido se calcula multiplicando la diferencia de potencial producida entre los electrodos de medida y el espesor de la probeta.

También es correcto definir g como la relación entre la deformación producida en el material al aplicarle una diferencia de potencial. En ambos casos sus unidades son V/m.

$$g_{ij} = \frac{\text{Campo eléctrico inducido}}{\text{Fuerza mecánica aplicada}}; \text{ Donde } \begin{cases} i \text{ es la dirección del término eléctrico} \\ j \text{ es la dirección del término mecánico} \end{cases}$$

(Ecuación 2.5)

- **Constante dieléctrica.** Se define con la letra K y es el cociente entre la permitividad del material ($\epsilon_{\text{material}}$) entre la permitividad del vacío (ϵ_0).

$$K = \frac{\epsilon_{\text{material}}}{\epsilon_0} \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

- **Capacitancia.** Mientras que la constante dieléctrica solo depende de las propiedades del propio material, la capacitancia depende del material y de las dimensiones del mismo. Este parámetro se calcula multiplicando la constante dieléctrica (K) por la permisividad del vacío (ϵ_0) y al área de la superficie de uno de los electrodos (A) y dividiendo por el espesor de la muestra (t) (que se entiende como la distancia entre los electrodos de medida). Sus unidades son los Faradios.

$$C = \frac{K\epsilon_0 A}{t} \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

En frecuencias muy por debajo de las de resonancia, algunos materiales piezoeléctricos se comportan como condensadores. Como consecuencia de ello, el coeficiente de voltaje g_{ij} está relacionado con el coeficiente de carga d_{ij} a

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

través de la constante dieléctrica, como en un condensador, donde el voltaje V , está relacionado con la carga Q a través de la capacitancia C . Las ecuaciones serían:

$$Q = CV; \begin{cases} d_{33} = K_3^T \epsilon_0 g_{33} \\ d_{31} = K_3^T \epsilon_0 g_{31} \\ d_{15} = K_1^T \epsilon_0 g_{15} \end{cases} \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

- **Constante de acoplamiento.** El acoplamiento electromecánico k_{33} , k_{31} , k_p y k_{15} relacionan la conversión que se da en un material piezoeléctrico de energía eléctrica en mecánica o viceversa. Se define como la raíz cuadrada de coeficiente de acoplamiento, es decir:

$$\begin{cases} k = \sqrt{\frac{\text{Energía mecánica almacenada}}{\text{Energía eléctrica aplicada}}} \\ \text{ó} \\ k = \sqrt{\frac{\text{Energía eléctrica almacenada}}{\text{Energía mecánica aplicada}}} \end{cases} \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

Los subíndices indican la relación entre las direcciones de las componentes eléctricas y mecánicas implicadas y el tipo de movimiento que se produce. Estas constantes se pueden aproximar a modos vibracionales de ciertos transductores con determinadas formas. Por ejemplo, k_{33} es apropiado para una barra delgada con electrodos en las caras extremas de su sección y polarización a lo largo de su longitud, esta viga vibraría a lo largo de su longitud expandiéndose y contrayéndose. k_{31} estaría asociado a una viga corta, con sus electrodos en una de las caras largas de la misma polarizada a lo largo de su espesor y con una vibración de longitud. k_p relaciona la conversión de energía mecánica en eléctrica (o viceversa) en un disco de espesor pequeño, polarizado a través de su espesor y con la vibración en sentido radial.

- **Módulo de Young.** Como todos los sólidos, los materiales piezoeléctricos poseen este módulo entre sus propiedades mecánicas. En este caso, el modulo se define como el cociente entre la tensión (fuerza por unidad de área) y la deformación (variación de longitud por unidad de longitud).

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

$$Y = \frac{\text{tensión}}{\text{deformación}} \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

Como la aplicación de una tensión mecánica sobre un piezoeléctrico produce una respuesta eléctrica que se opone a la deformación de la pieza, el módulo de Young medido será menor cuando se mide con un circuito cerrado a cuando está en circuito abierto. Además de que la dureza en la dirección 3 es diferente a la 1 y 2. Por tanto cuando expresemos cantidades de dicha variable también tendremos que acompañarla de los subíndices y superíndices descritos al principio para poder dar un valor exhaustivo del parámetro. Sus unidades son N/m² normalmente.

- **Densidad.** La relación entre la masa y el volumen, expresada en Kg/m³.

$$\rho = \frac{\text{masa}}{\text{Vol}} \quad (\text{Ecuación 2.11})$$

- **Temperatura de Curie.** Es aquella temperatura por encima de la cual un cuerpo ferromagnético pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético.

2.2. POLÍMEROS PIEZOELÉCTRICOS. POLIFLUORURO DE VINILIDENO (PVDF)

A pesar de que los polímeros tienen, en general, una respuesta piezoeléctrica menor que la de algunos mono-cristales inorgánicos nunca han dejado de ser objeto de estudio dado que presentan otras muchas ventajas frente al resto de piezoeléctricos.

El PVDF es prueba de ello, ya que, aparte de su alta respuesta piezoeléctrica, este polímero presenta una alta resistencia química, es fácilmente procesable, incluso a baja temperatura, es muy flexible, presenta una baja resistencia mecánica y una alta sensibilidad a las cargas mecánicas. Lo que lo convierte en una opción mucho más versátil para su aplicación en sensores y actuadores que otros materiales, a priori, más utilizados. Existen otros polímeros semicristalinos con propiedades similares, pero en la actualidad ninguno ha presentado tan buenos resultados como el PVDF y sus copolímeros (Jiménez, 1995).

Heiji Kawai descubrió las propiedades piezoeléctricas de PVDF en 1969. Furukawa y Johnson, en 1981, no solo confirmaron la naturaleza piezoeléctrica de este material, sino que también determinaron su temperatura de Curie, que es de 103°C. (La temperatura de Curie es aquella temperatura por encima de la cual el efecto piezoeléctrico de un material desaparece). Antes de 1969 la atención de los investigadores respecto a piezo y ferroeléctricidad se centró en los cristales naturales como el cuarzo y en cerámicas sintetizadas como el titanato de bario o el titanato de plomo zirconato (PZT).

Como se ha destacado anteriormente, una de las propiedades que hacen a este material tan único es su capacidad de respuesta piezoeléctrica, llegando a ser en algunos casos hasta 10 veces superior que la de otros polímeros piezoeléctricos similares, otro dato a destacar es que, a diferencia de muchos de los materiales piezoeléctricos más conocidos, el PVDF posee un valor del parámetro d_{33} negativo, es decir, que ante un campo eléctrico externo, cuando el PZT, por ejemplo, reacciona expandiéndose, el PVDF lo hace contrayéndose y viceversa. Otras de las propiedades que sitúan a este polímero como primera opción en el mercado son su estabilidad química, resistencia a disolventes orgánicos y un alto módulo elástico respecto de otros polímeros. El PVDF ha demostrado ser muy útil como componente dieléctrico gracias a su alta permitividad y fuerza dieléctrica y a su bajo factor de disipación. Comparándolo con otros polímeros y materiales piezoeléctricos en general, el PVDF tiene muchas ventajas. Las propiedades más importantes a destacar son (Esterly, 2002):

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

- Alta rigidez y resistencia a la deformación.
- Baja temperatura de transición vítrea (estable entre los -45°C y los 170°C).
- Procesable en un amplio rango de temperaturas (185°C – 250°C).
- Resistencia al calor y a la combustión.
- Resistencia a la abrasión
- Resistencia al envejecimiento
- Químicamente inerte.
- No tóxico.
- Químicamente resistente (En los disolvente altamente polares, se produce un ligero hinchazón).
- Estable ante radiación (UV, rayos X, rayos Gamma...).
- Excelente aislante eléctrico.
- Alta temperatura de Curie (103°C, puede usarse en aplicaciones piezoeléctricas consideradas a alta temperatura).

Otro de los factores por los que el PVDF es tan utilizado a nivel comercial es gracias a que sus propiedades están completamente definidas, estudiadas y accesibles a todo el mundo.

El PVDF es un polímero semicristalino cuyo grado de cristalinidad está en torno al 50%, aunque dependiendo del historial térmico de la muestra estudiada pueden llegar a alcanzarse cristalinidades del orden del 70-75%. (Kamai, 1980). Sus moléculas no presentan tacticidad ya que este polímero carece de carbonos simétricos, pero sí propiedades polares debido a la gran diferencia de electronegatividad entre los átomos de flúor y los de carbono que componen la estructura. El método más común utilizado para su sintetización es la polimerización por radicales libres de 1-1 difluoruroetileno.

La estructura del monómero es $-\text{[CH}_2\text{-CF}_2\text{]}-$ y su peso molecular suele estar entre los 60 y 70 kg/mol. Se trata de un compuesto intermedio entre el monómero del polietileno (PE), $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}-$, y el del politetrafluoroetileno (PTFE), $-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}-$. Es por ello que muchas de sus características pueden deducirse a partir de estos otros dos polímeros. Por ejemplo, su flexibilidad se debe a la simplicidad de la estructura química monomérica, similar a la del PE. Otra propiedad deducible son los impedimentos estéricos sobre la cadena principal, que son similares a los del PTFE. La repulsión de los grupos CF₂ adyacentes provoca la conformación helicoidal de la cadena principal del PTFE, que así busca reducir al mínimo la tensión. En el caso del PVDF, los grupos CH₂

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

actúan como barrera, interponiéndose entre las fuerzas de repulsión entre los grupos CF₂ (Gimenes, 2005).

Esta característica da lugar a los denominados isómeros cis- y trans- (T =trans- y G = gauche- o cis-), por analogía a la isomería producida por los dobles enlaces entre carbonos en las cadenas de compuestos orgánicos. Su combinación da lugar a estados isoméricos, como los presentados en la figura 2.2., de la que se deriva la principal característica del PVDF: su polimorfismo cristalino. Se han identificado un total de cinco fases cristalinas diferentes, denominadas respectivamente α , β , γ , δ y ϵ (Lovinger, 1982). Las diferencias entre estas fases vienen determinadas por las distintas conformaciones adoptadas por las cadenas moleculares en el proceso de plegado de las mismas, así como por la disposición de estas cadenas en la celdilla unidad.

Las dos estructuras más importantes son la α y la β . Su principal diferencia radica en el hecho de que la fase β presenta un momento dipolar neto intrínseco, que se explica debido a la diferencia en la conformación de la cadena molecular: en α es tipo cis- trans TGTG o no-planar y β tipo trans-trans (todo trans-) ,TTTT o planar en zig-zag, representadas en la figura 2.2.

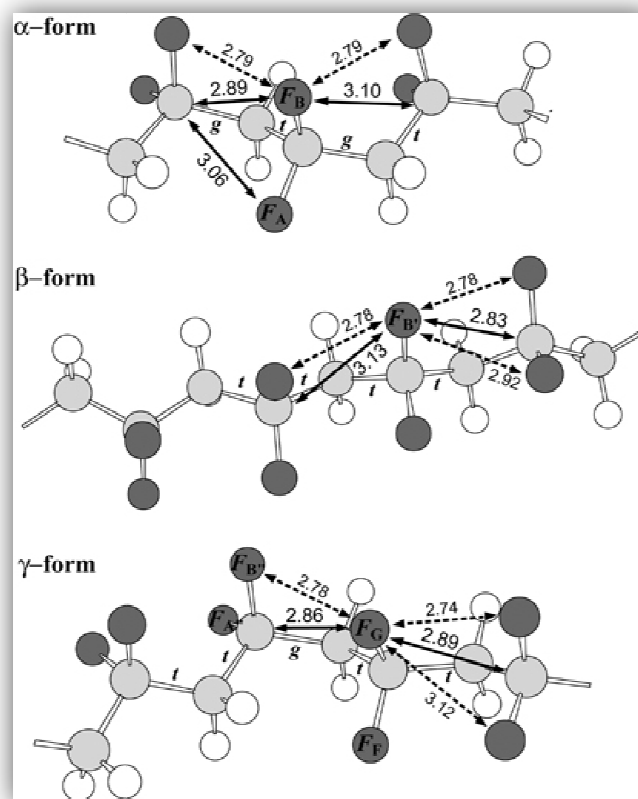


Figura 2.2. Estructura molecular del PVDF: α -form (trans-trans), TTTT; β -form (cis-trans), TGTG; γ -form, TTGTTG. (Átomos de Hidrógeno, blancos; átomos de carbono, grises y átomos de flúor, negros)

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

En α , las cadenas moleculares están colocadas de dos en dos pero alternadas, lo que hace que los momentos dipolares de las dos cadenas moleculares tengan signos opuestos y se anulen entre ellos (Akbar, 2011). En la fase β , son cinco las cadenas moleculares dispuestas en forma paralela a lo largo del eje z en la celdilla unidad, conservando todas ellas la misma orientación; los momentos dipolares de las cinco cadenas moleculares, que ya de por sí son mayores por separado en la conformación TTTT que en la TGTG, se suman al ser todos del mismo signo, lo que da como resultado el fuerte momento dipolar neto característico de esta fase cristalina.

La tercera fase, denominada γ , se empezó a estudiar en los años sesenta para explicar las pequeñas diferencias surgidas entonces en los espectros infrarrojos de la fase β . Su estructura conformacional, que ha sido definida como TTTGTTTG (figura 2.2.), es intermedia entre las correspondientes a las dos anteriores. Su estructura cristalina es similar a la de β , motivo por el cual también presenta polaridad intrínseca (Jung Park, 2005). Por último, se encuentran las fases δ y ϵ , variantes polares de α , siendo muy pocos autores los que hacen referencia a ellas, de hecho la fase ϵ sólo se describe en un caso (Loving, 1982).

De todas las fases del PVDF descritas, la más común, debido a su estabilidad termodinámica, es la α . Esta fase cristalina tiene varios métodos de obtención. Entre ellos destacamos alguno, cuando se cristaliza el PVDF a partir de su estado fundido (Sencadas, 2006; Pilloni, 2010; Gimenes, 2005), cuando se precipita de una disolución en acetona (Sencadas, 2006; Pilloni, 2010) o tetrahidrofurano, THF (Jung Park, 2005), aunque algunos autores informan también de la obtención de una mezcla de las fases α y γ en determinados rangos de temperatura de cristalización debido a la circunstancia de que temperaturas altas cercanas al punto de fusión favorecen el crecimiento de la fase γ en detrimento de la α o bien cuando se emplean algunos disolventes como dimetilformamida, DMF o dimetilsulfóxido, DMSO (Jun Park, 2005).

Sin embargo, de todos los polimorfismos analizados del PVDF, la que se considera más interesante por su mayor coeficiente piezoeléctrico es la fase β debido a una mejora del coeficiente de acoplamiento electromecánico (Sencadas, 2006). El método más utilizado para su obtención hasta hace bien poco ha sido por transformación a través de estirado mecánico uniaxial o biaxial en frío de films obtenidos originalmente en fase α (Sencadas, 2006; Jung Park, 2005; Bao, 2011) en un rango de temperaturas de 80-90°C, por debajo de la temperatura de fusión del polímero (Akbar, 2011). Gracias a su intensivo estudio en la actualidad, se están desarrollando una gran cantidad de métodos para obtener la fase β de manera directa, entre los que pueden destacarse los de Matsushige y Takemura (Matushigue,

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

1980) en donde demostraron que la cristalización del PVDF fundido a presiones superiores a los 350 MPa conducía a la formación de la fase β . En otro estudio, G.T. Davis et al (Gregorio, 1999) obtuvieron films sin orientar, exclusivamente en fase β cristalizando PVDF en disolución con N,N-dimetilformamida o dimetilacetamida a temperaturas por debajo de los 70°C. V.Sencadas et al (Sencadas, 2006), basándose en el estudio anterior, fabricaron films en dichas condiciones y posteriormente aplicaron presión a elevada temperatura para disminuir la porosidad mejorando así su transparencia y propiedades dieléctricas. También estudiaron el efecto en la cristalización de otros disolventes como el agua o el etanol, resultando este último el más adecuado para promover la formación de fase β .

2.3. MATERIALES NANO-COMPUESTOS. PVDF-BaTiO₃

Como se acaba de exponer, el PVDF es una opción real en el mundo piezoeléctrico en cuanto a nuevas propiedades y aplicaciones que estudiar. Sin embargo, dada la propia naturaleza polimérica del material, presenta ciertas limitaciones que han sido objeto de estudio para su mejora. Las principales desventajas del PVDF son sus propiedades mecánicas y su baja respuesta piezoeléctrica frente a otros materiales piezoeléctricos tales como algunas cerámicas.

Como solución a estos problemas se plantea el concepto de material compuesto. Se entiende como material compuesto, o composite, a la unión de dos o más materiales para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad...

En el caso presente, se busca mejorar el PVDF, para ello se ha optado por desarrollar un material compuesto formado por una matriz polimérica de PVDF y refuerzos de material cerámico en forma de partículas. Estas últimas han de tener propiedades piezoeléctricas óptimas, ya que se ha demostrado que incrementan la constante dieléctrica, así como las propiedades mecánicas del polímero (Wenzhong, 2011), porque aportan sus propias propiedades dieléctricas y favorecen la formación de la fase β del polifluoruro de vinilideno debido al efecto nucleante que ejercen.

Existen numerosas opciones en la bibliografía para este tipo de nanocompuestos, como el óxido de zinc, ZnO (Ögüt, 2007), el titanato de bario, BaTiO₃ (Chamal, 2008; Hisiang, 2001; Li, 2011; Kobayashi, 2007; Kulek, 2007; Son, 2008; Chuan, 2002; Hongying, 2006), nanotubos de carbono ,CNT (Seok, 2008; Mago, 2008; Ögüt, 2007; Kai, 2011) , nanoláminas de grafito, GNT (Li, 2010), nanoarcillas como la montomorillonita (MMT) o la sílice (SiO₂), que además permiten el incremento de la dureza del compuesto por su capacidad para disipar energía (Wenzhong, 2011).

En los materiales compuestos se define el concepto de "conectividad" como la continuidad de cada una de las dos fases del material compuesto con el medio exterior. Si la conexión se produce en una, dos o las tres direcciones del espacio tendremos las continuidades 1, 2 y 3 respectivamente. Así, la denominación (0 - 3) significa que una de las fases, no tiene conexión con el exterior (0) y la otra está conectada tridimensionalmente (3). Los ejemplos de esta clasificación que más se dan en la actualidad son: composites de conectividad (0 - 3), partículas piezoeléctricas

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

embebidas en una matriz pasiva; composites de conectividad (1 - 3), con la fase activa conectada únicamente en la dirección del espesor de la muestra. Estos son los que más aplicaciones tecnológicas están teniendo actualmente. La importancia de estos materiales es que se puede jugar con la distribución geométrica de las fases y adaptar las características del material a las necesidades del dispositivo correspondiente, mejorando en muchas de ellas a las de las fases componentes (Jiménez, 1995).

De todos los posibles de refuerzos mencionados anteriormente, en este proyecto se ha optado por el titanato de bario ya que es un material cerámico ferroeléctrico cuyo éxito en este tipo de compuestos 0-3 ha sido demostrado por varios autores, incluso empleando pequeños porcentajes del mismo en la matriz, entre el 10% y el 20%, se obtenían un aumento de la permitividad dieléctrica (*Chanmal, 2008; Hsiang, 2001, Li, 2011; Kobayashi, 2008*).

Para poder comprender mejor la elección del titanato de bario como refuerzo para mejorar el PVDF, se debe conocer en más profundidad este material y sus notables cualidades. El BaTiO₃ se comenzó a estudiar en la Segunda Guerra Mundial, la necesidad de sustituir los condensadores de mica, excesivamente frágiles, propició el estudio de materiales cerámicos basados en TiO₂. Se detectaron anomalías dieléctricas en titanatos y circonatos de iones alcalinotérreos y se descubrió el carácter ferroeléctrico del titanato de bario. En 1947 se logran hacer crecer monocristales a partir de una solución de BaCO₃ y TiO₂ en sales fundidas de BaCl₂ y sólo dos años después se publica un estudio de BaTiO₃ monocristalino en el que se incluyen datos de química cristalina, comportamiento eléctrico y calorífico, estructura de dominios y relaciones termodinámicas (A.C. Caballero, 1994).

El titanato de bario presenta una estructura tipo perovskita. Esta red cristalina es adoptada por múltiples compuestos de la forma ABO₃, donde A es un catión de radio iónico grande y coordinación 8-12 que ocupa los lugares vacíos entre los octaedros de oxígeno y B un catión de radio iónico pequeño y coordinación 6 que se sitúa en el centro del octaedro de oxígeno como se puede ver en la figura 2.3.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

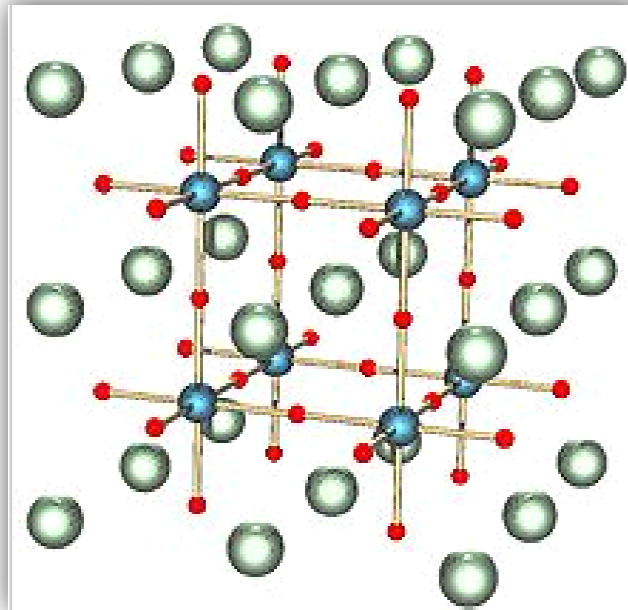


Figura 2.3. Estructura cristalina tipo perovskita, donde las esferas rojas son los átomos de oxígeno, las esferas azules pequeñas corresponden a los átomos de Titanio y las esferas azul claro más grandes representan los átomos de Bario.

En el caso del BaTiO₃ la simetría cúbica es estable por encima de 130 °C hasta temperaturas muy altas (aproximadamente 1.460 °C) en las que aparece la fase hexagonal. Por debajo de 130 °C y hasta 0 °C tiene simetría tetragonal, entre 0 °C y -88 °C pasa a ser ortorrómbica y a temperaturas inferiores romboédrica. En la siguiente figura 2.4. se ilustran las diferentes estructuras cristalinas del titanato de bario. Y a continuación, en la figura 2.5. el diagrama de parámetros de red cristalina en función de la temperatura, que es de donde se deducen las diferentes estructuras descritas.

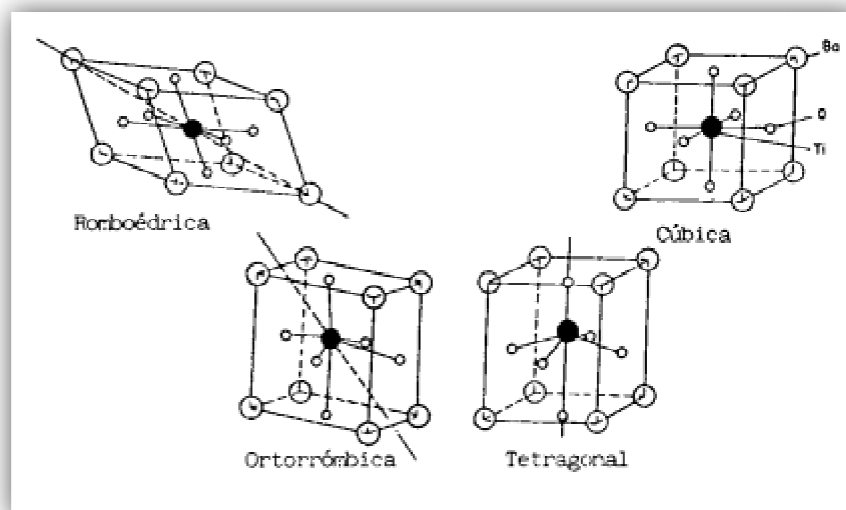


Figura 2.4. Estructuras cristalinas del BaTiO₃ que adquiere en función de los rangos de temperatura (Wang, 2002).

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

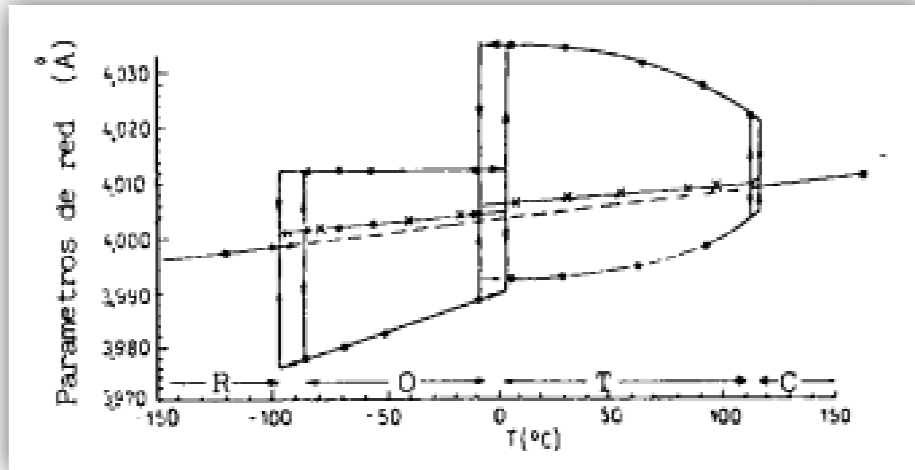


Figura 2.5. Diagrama de los parámetros de red cristalina en función de la temperatura del titanato de bario (Wang, 2002).

La ferroelectricidad del BaTiO₃ tiene su origen en la estructura de baja simetría. El ion Ti⁴⁺ se desplaza respecto del centro de octaedro de oxígeno distorsionando la red cúbica, el desplazamiento se produce según ciertas direcciones preferentes. Al variar la posición del Ti⁴⁺ se produce una alteración de las fuerzas de enlace interatómicas, aumenta la covalencia de los enlaces Ti-O y aparece un dipolo eléctrico al no coincidir los centros de carga positiva y negativa. De este modo, por debajo de 130 °C el titanato de bario exhibe un comportamiento ferroeléctrico, con una polarización no nula en ausencia de campo eléctrico. A temperaturas superiores, la energía térmica hace que todas las posiciones de equilibrio del Ti⁴⁺ en la red tengan igual probabilidad de ser ocupadas, por lo que en promedio la simetría de la red es cúbica, dejando paso a un comportamiento de tipo paraeléctrico.

La naturaleza ferroeléctrica del BaTiO₃ es origen de un valor de permitividad dieléctrica anormalmente elevado, presentando un máximo muy pronunciado en la temperatura de Curie, es decir, la temperatura a la que se produce la transición del estado ferroeléctrico (simetría tetragonal) al estado paraeléctrico (simetría cúbica), como se puede ver en la siguiente figura, 2.6. Las propiedades del titanato de bario, como otros piezoeléctricos cerámicos, ven determinados sus valores de permitividad y pérdidas dieléctricas por otros aspectos, a parte de los descritos anteriormente, como el tamaño de grano, porosidad y presencia de segundas fases. Pero estas variaciones no son objeto de estudio de este proyecto.

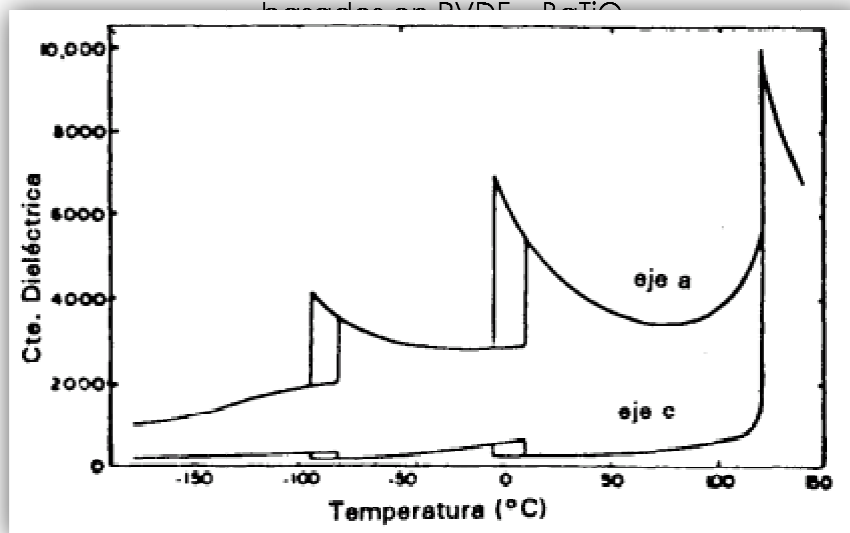


Figura 2.6. Diagrama de la variación de la permitividad de titanato de bario con la temperatura.

2.4. ENSAYOS Y CARACTERIZACION DE MATERIALES PIEZOELECTRICOS

Una vez descrito de manera exhaustiva los materiales objeto del proyecto presente, el siguiente punto de estudio es la búsqueda y descripción de los diferentes métodos de análisis y ensayo que se han llevado a cabo para caracterizar estos materiales desde el punto de vista de la piezoelectricidad. Como se indicó en el apartado de piezoelectricidad, esta propiedad está íntimamente ligada a la dirección de aplicación del estímulo (tanto en el caso de aplicar fuerza como de aplicar un campo eléctrico), así como de la geometría de la probeta, en la figura 2.7. se ilustra esta heterogeneidad. En ella, se muestra el tipo de parámetro piezoeléctrico que hay que medir en función de la geometría de la probeta, o dicho de otro modo, el tipo de probeta que hay que ensayar para medir de manera correcta uno u otro parámetro (Sparkler Ceramics PVT. LTD.).

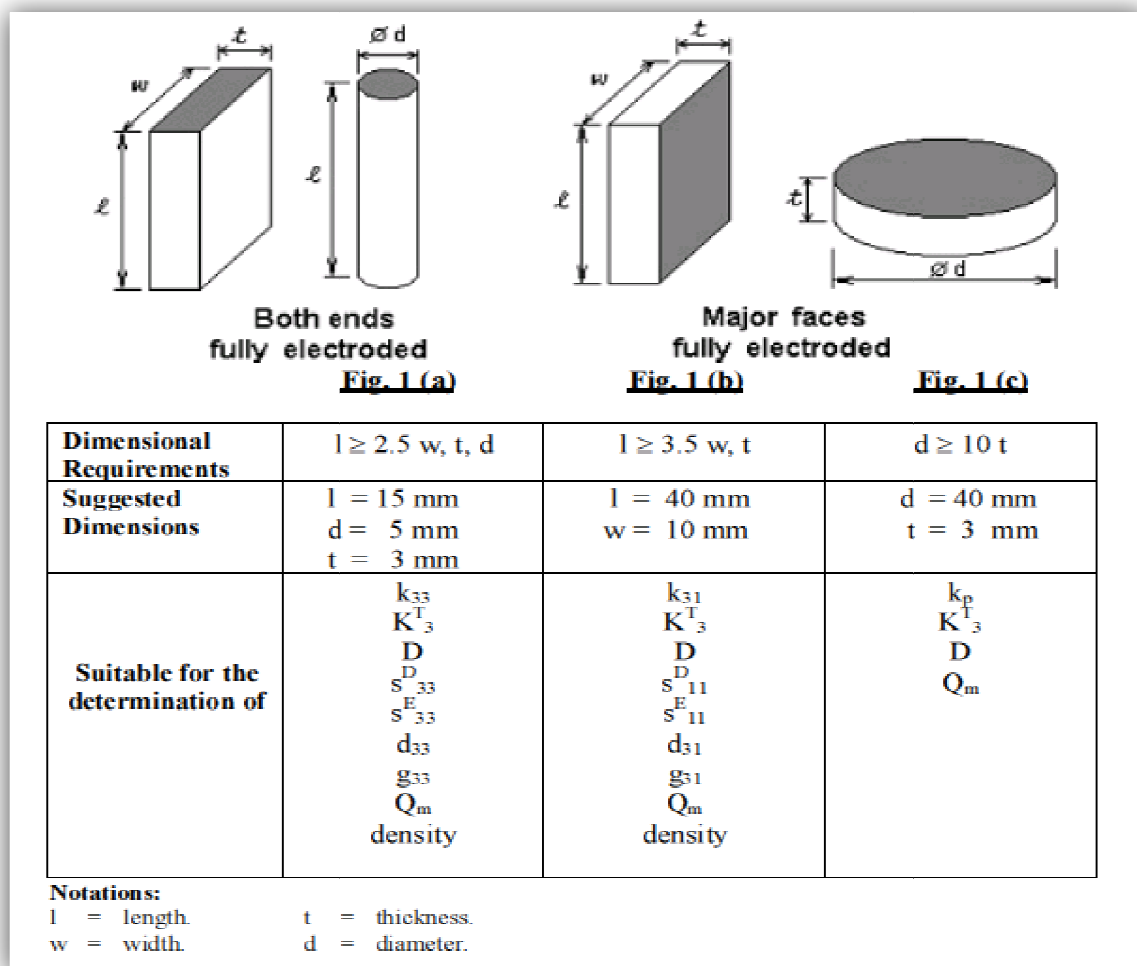


Figura 2.7. Descripción de las posibles geometrías de las probetas, requerimientos que han cumplir las mismas y las variables piezoeléctricas que se pueden medir en cada tipo de geometría (Sparkler ceramics PVT.LTD.).

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

De manera general los ensayos se pueden clasificar en dos grandes grupos, el primero, que se basaría en el efecto piezoeléctrico directo, consiste en ejercer una fuerza mecánica sobre la probeta y posteriormente medir una señal eléctrica como reacción. Y el segundo caso general estaría basado en el efecto piezoeléctrico inverso, esto es, someter a la probeta a un campo eléctrico determinado y medir la fuerza mecánica que el material estudiado produce como respuesta a este estímulo.

En el grupo de los ensayos basados en el efecto piezoeléctrico directo se pueden encontrar varios ejemplos de maneras de medir esta propiedad. La mayoría de estos ensayos tienen en común que la probeta es sometida a una fuerza. Esta puede ser ejercida por una máquina de ensayos de compresión uniaxiales con diferentes geometrías de las probetas (Janiczek, 2000; Shiyue Qu, 2007; Yongrae, 2002; Seminara, 2011), o puede ser ejercida a través de la transmisión de la propia fuerza a través de un sólido, (Rathod, 2010). Hay un grupo especial en este tipo de ensayos, lo que se conoce como ensayos dinámicos. Estos análisis tienen la característica de que se ejerce una fuerza durante un tiempo determinado, y se estudia el comportamiento del material a lo largo del tiempo mientras la fuerza este siendo aplicada, (Esterly, 2002; Angus, 2003). En la figura 2.8. se muestran varios diagramas de ensayos para el caso de las medidas de piezoelectricidad de forma directa.

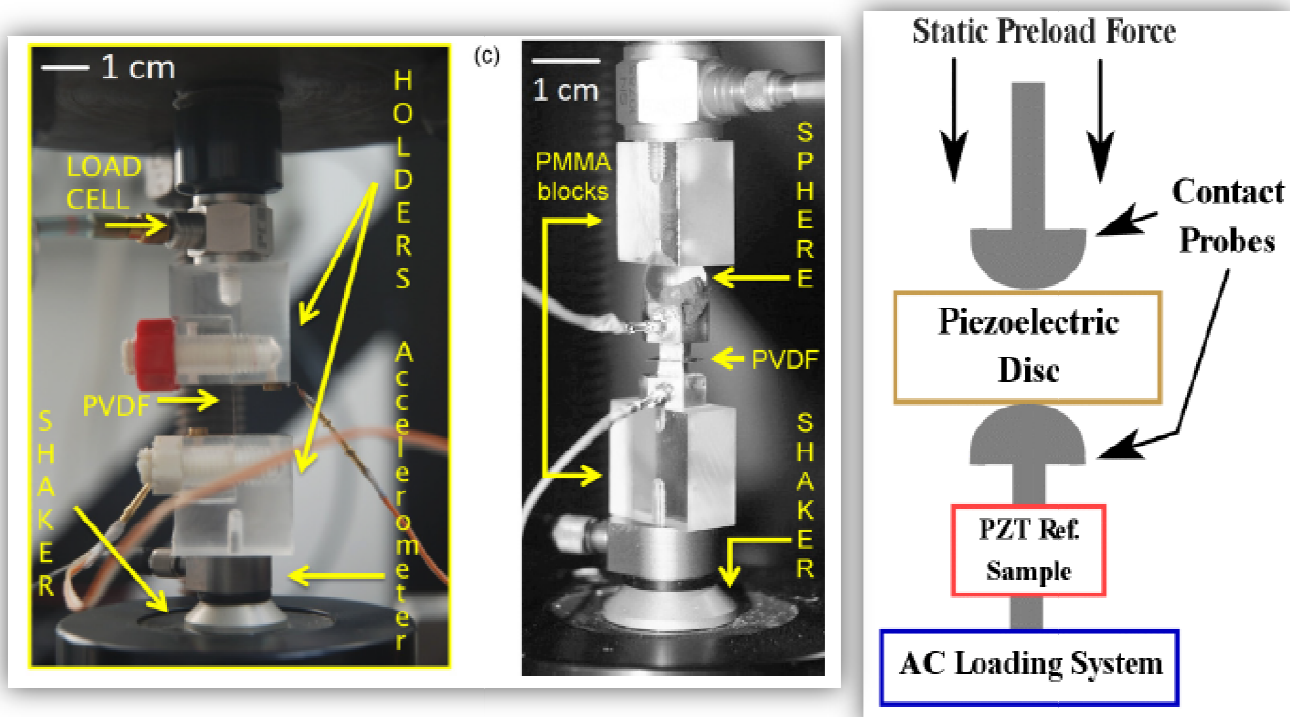


Figura 2.8. Imágenes de varios tipos de ensayos de la piezoelectricidad a través del método directo (Seminara, 2011).

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

En cuanto al segundo caso, medida de las propiedades piezoeléctricas a través del análisis inverso, no hay tantos ejemplos, ya que el montaje y obtención de datos es algo más complejo. No obstante se expone un ejemplo muy interesante, en el que la probeta es un film de PVDF el cual es conectado a un dispositivo que le transmite una señal eléctrica y como respuesta se mide la vibración de la lámina con un comportamiento muy similar al de un altavoz eléctrico, (Rajamani, 2006). En la figura 2.9. se puede observar la lámina sometida al ensayo y una pequeña gráfica donde aparecen los parte de los datos medidos, en este caso la longitud de onda de la señal de respuesta frente al porcentaje de transmisión.

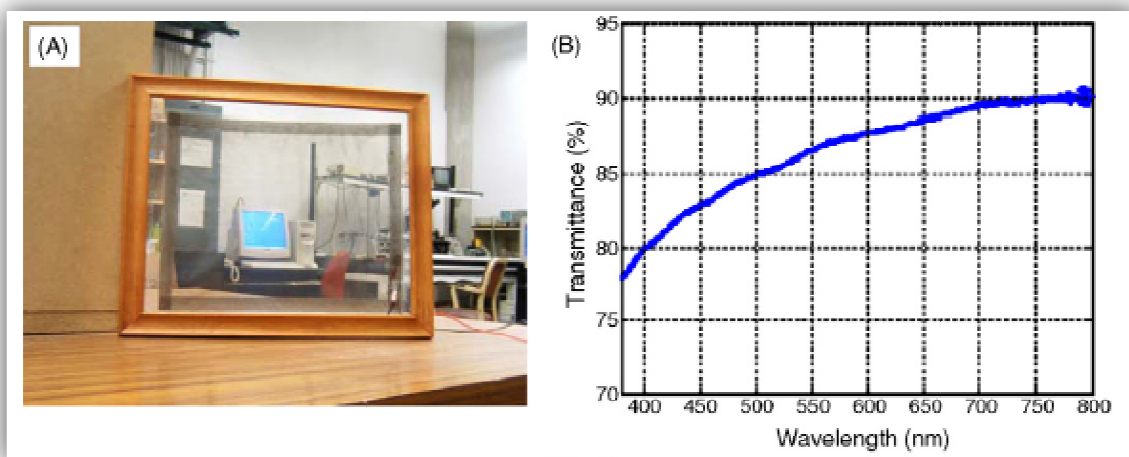


Figura 2.9.(A) Film de PVDF en el montaje del ensayo. (B) Diagrama de medida de la longitud de onda de la señal de salida frente al porcentaje de transmisión.

Una vez se ha llevado a cabo el experimento y se han tomado los datos, el siguiente paso en el método experimental es analizar dichos datos, tratarlos y una vez sometidos a estudio obtener conclusiones de los mismos. Respecto al tratamiento de la señal en estos experimentos nos centraremos en el caso de análisis de datos obtenidos del primer tipo de experimentos sobre propiedades piezoeléctricas, ya que es el tipo de ensayos que se ha llevado a cabo en el presente proyecto.

Existen múltiples formas de tratamiento y análisis de datos en estos ensayos, a continuación se expondrá varios ejemplos de ellos. El primer caso consiste en, una vez obtenidos la señal de voltaje, coger los picos y representarlos en función de la deformación inducida medida a través de una galga extensiométrica pegada adecuadamente a la probeta, al conocer la deformación producida, a través de las ecuaciones de la elasticidad y la ley de Hooke se puede obtener la fuerza aplicada. Si se conoce la fuerza aplicada y el voltaje medido, se puede calcular el parámetro d_{33} ,

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

que es en lo que se centra dicho ejemplo (Rathod, 2010). En la figura 2.10. se puede observar los datos del ensayo del ejemplo.

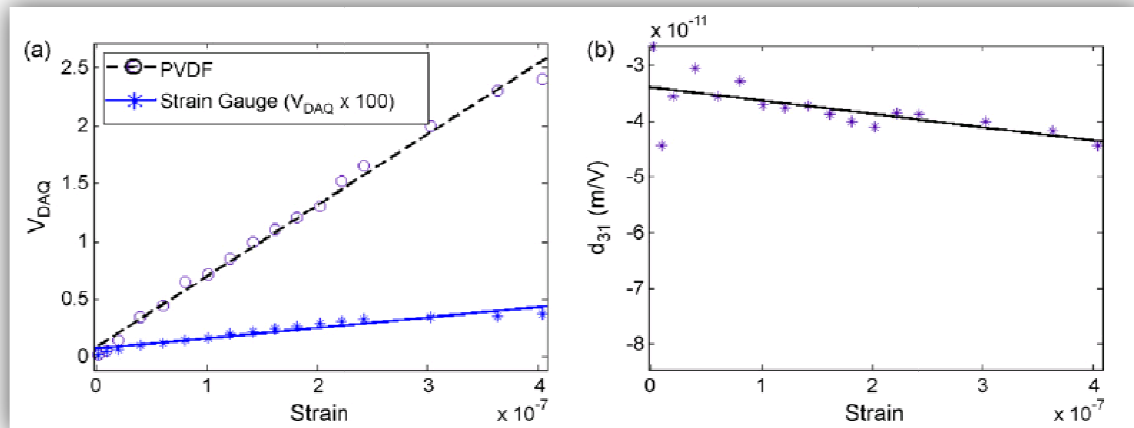


Figura 2.10. Representación del ensayo del primer ejemplo donde se ha medido la señal de voltaje de salida del ensayo y se ha representado frente a la deformación inducida. En la siguiente gráfica se representa el parámetro piezoeléctrico calculado a través de los datos medido, (Rathod, 2010).

El segundo ejemplo que presentamos para el trabajo de los datos obtenidos en ensayos piezoeléctricos directos consiste en someter a la probeta a una serie de fuerzas de tal manera que permite obtener parte de sus parámetros mecánicos, tales como el módulo de elasticidad o el coeficiente de cizalladura en función de la frecuencia de aplicación de la fuerza, a través de los cuales obtener mediante ecuaciones de análisis piezoeléctrico parámetros tales como d_{31} o d_{32} . El parámetro d_{33} se calcula mediante análisis de compresión uniaxial como en el primer ejemplo (Seminara, 2011). Con ello se obtiene el valor de estos parámetros en representación compleja, como se puede ver en la figura 2.11.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

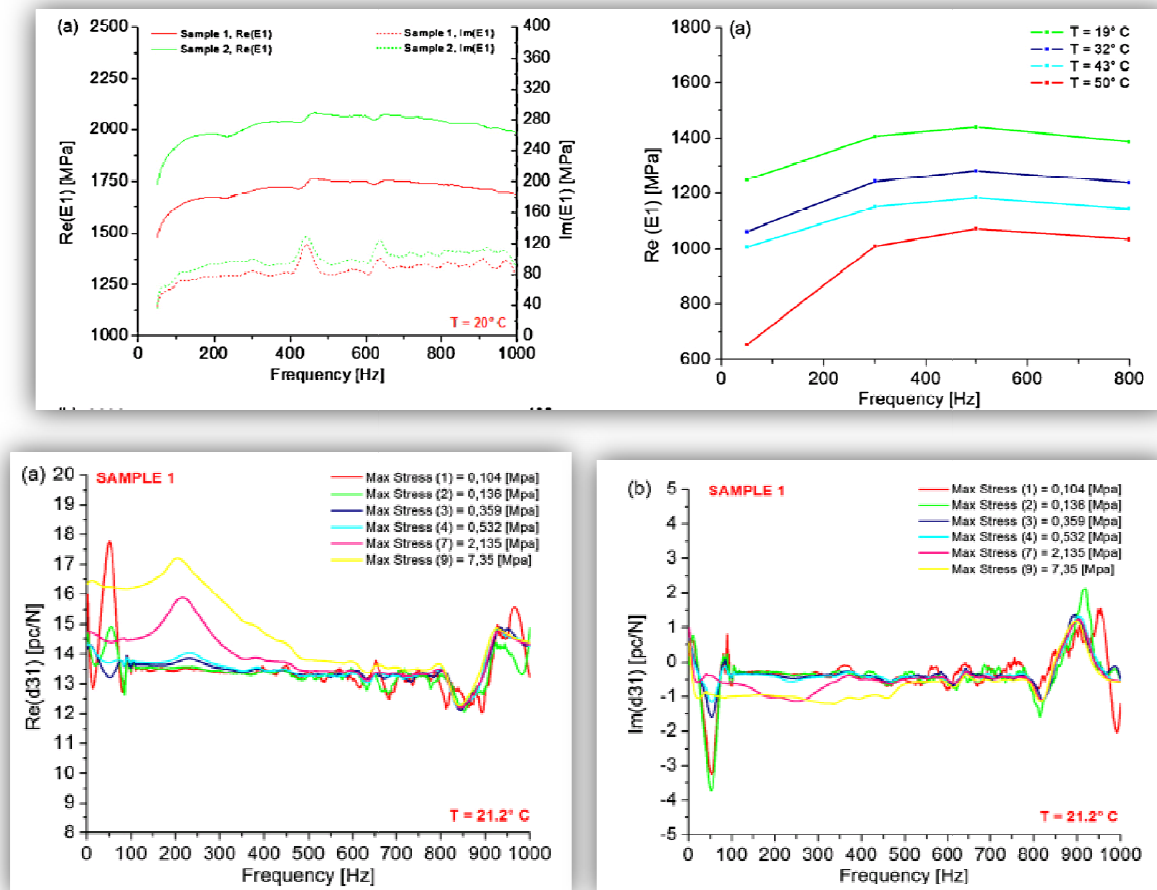


Figura 2.11. Representación del ensayo del segundo ejemplo donde se han medido parámetros elásticos en función de la frecuencia de aplicación de la fuerza y a través de cálculo matemático se ha obtenido una función de algunos parámetros piezoeléctricos como el que se muestra, (Seminara, 2011).

El tercer y último ejemplo en análisis de datos consiste en una pequeña cámara donde se introduce la muestra de material piezoeléctrico a analizar. A través de esta cámara se hace pasar una corriente de aire a presión con sus parámetros controlados. Como resultado de la fuerza continua (aunque variando el módulo de esta fuerza de manera cíclica) que ejerce el aire sobre la muestra se obtiene una señal eléctrica con una morfología con cierta regularidad. A parte de estudiar y representar la presión que ejerce el aire sobre la muestra en función del pico de voltaje obtenido, con la que obtener la clásica representación de pico de voltaje medido frente a fuerza ejercida (la presión del aire sobre la probeta se puede traducir en fuerza aplicada). También se ha analizado la capacidad de amortiguamiento del material frente a los picos de tensión que ofrece como respuesta a la presión ejercida por el fluido (Sharma, 2011). Como podemos ver en la figura 2.12, este parámetro también forma parte de la caracterización piezoeléctrica del material y puede ser interesante en varias aplicaciones futuras.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

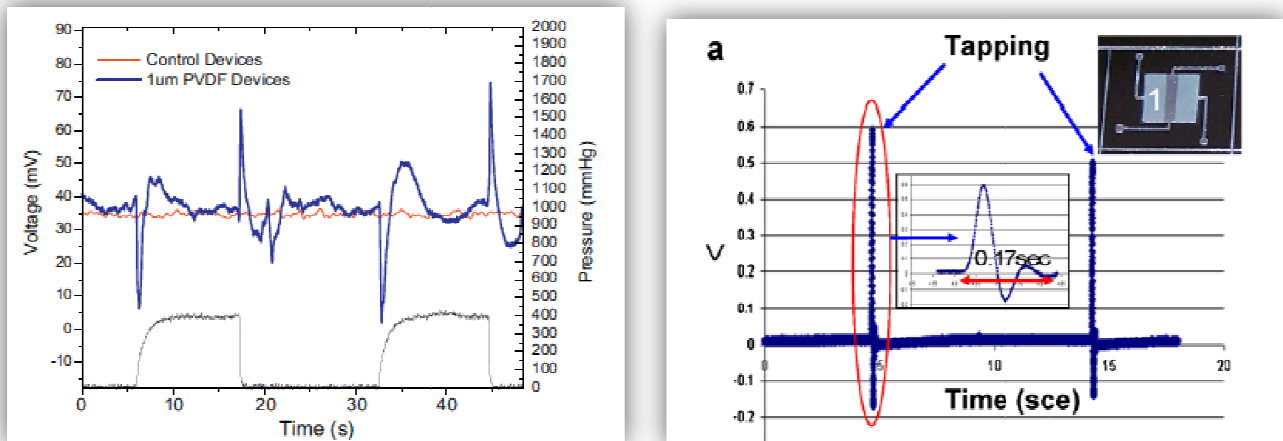


Figura 2.12. Representación de los datos obtenidos del tercer ejemplo. En él se puede ver la señal medida en función de la presión ejercida a la probeta y como en la siguiente gráfica se analiza el parámetro del amortiguamiento, (Sharma, 2011)

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se hace referencia a los materiales empleados, las composiciones de las muestras, métodos de preparación de probetas, los electrodos utilizados y las técnicas que se han ido desarrollando para caracterizar las propiedades piezoeléctricas en este proyecto.

3.1. MATERIALES

En este trabajo se ha empleado polifluoruro de vinilideno (PVDF) como matriz polimérica suministrado por Sigma-Aldrich, cuyas propiedades, especificadas por el fabricante vienen detalladas en la tabla 3.1.

Propiedades	Valor numérico	Ensayo/Condiciones/Normativa aplicada
Presión de vapor	15 mmHg	-/32°C/-
Índice de fluidez	7.20(g/10min)	-/ 230°C y 12.5kg/-
Peso molecular promedio	M n ~ 107000	-
	M w ~ 275000 por GPC	GPC/-/-
Resistencia al impacto	2-4 ft-lb/in.	Izod / ASTM D 256)
constante dieléctrica	8,0-9,5,	100 Hz / (ASTM D 150
dureza	76-80	Escala Shore D, ASTM D 2240
índice de refracción	n ₂₀ / D 1.42	-
ASTM D 3835	17,500-21,500 equilibrio	230 ° C, 100 seg -1
Temperatura de transición (Fragilidad en frío)	-62 ° C	ASTM D 746
Temperatura de fusión, T _m	166-170 ° C	ASTM D 3418
Densidad	1,78 g / ml	25 ° C

Tabla 3.1. Propiedades del PVDF comercial suministrado (Sigma Aldrich, Ficha técnica PVDF)

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

EL titanato de bario (BaTiO₃) utilizado ha sido suministrado por la empresa Nanostructured and Amorphous Materials Inc. Se trata de nanopartículas de estructura tetragonal de 200nm de tamaño medio de partícula con un 99.9% de pureza y densidad 6.02 g/cm³.

3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Unos de los puntos clave en este proyecto es la elección del tipo de probeta y de su método de obtención. A continuación se describe el método y las opciones que se barajaron y la clase de probeta elegida y los motivos que han llevado a esta elección.

3.2.1. Composición de las muestras y nomenclatura empleada

En este estudio se han variado cuatro parámetros para obtener un análisis lo más detallado y fiable posible. En primer lugar se ha variado el porcentaje de nanopartículas de titanato de bario que se ha añadido en el seno de la matriz polimérica de PVDF. En segundo, se han hecho varias series de probetas, entendemos por una misma serie un conjunto de muestras formadas por una probeta de cada porcentaje en estudio, es decir: 0%, 1%, 5% y 10%. Como tercer parámetro se define la repetición de una misma medida con una misma muestra. Es decir, cada ensayo, para cada probeta se repite un número de veces, para asegurar que la medida es correcta y minimizar el impacto del error humano en el proceso. Como último parámetro se define el tipo de ensayo llevado a cabo, en este caso, a pesar de que se estudiaron varios posibles experimentos para realizar medidas al final sólo se utilizaron dos.

3.2.2. Preparación de las muestras de material nanocompuesto

El proceso para obtener las muestras es secuencial y se divide en las siguientes partes:

1- Premolienda del polifluoruro de vinilideno con una picadora de aspas de acero *Moulinex*.

2- Molienda de Bolas de Alta energía (*high energy ball milling, HEBM*) de las distintas composiciones de nanocompuestos.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

3- Preparación de los films o películas delgadas, que posteriormente serán sometidas a los ensayos.

ETAPA 1. PREMOLIENDA DEL POLIFLUORURO DE VINILIDENO

El PVDF es suministrado por el fabricante en forma de granza lo que imposibilita molerlo directamente por HEBM. Por ello, se trituró hasta que adquirió un aspecto de polvo homogéneo. De esta forma se optimizó el rendimiento de la molienda criogénica posterior y con ello la dispersión con el polvo de titanato de bario.

ETAPA 2. MOLIENDA DE BOLAS DE ALTA ENERGÍA EN CONDICIONES CRIOGÉNICAS (HEBM).

La molienda mecánica se ha realizado en un molino mezclador MM400 de la marca comercial RETSCH con vasijas de acero de 50 ml de volumen y 15 bolas de diámetro 9 mm en su interior, también de acero, según el protocolo descrito en trabajos anteriores (Montero F, 2011 y Montero C, 2011)

La molienda de alta energía en condiciones criogénicas consiste en un molino que agita dos vasijas a una alta velocidad. Estas contienen en su interior una parte del material a moler, PVDF en este caso, y unas esferas de acero de diferentes tamaños, que son las que al golpearse entre sí y con el polímero hacen que el tamaño del polvo se vaya reduciendo según aumenta el tiempo de molienda.

Se ha escogido realizar una molienda de tiempo efectivo una hora a 25 Hz, con 15 gramos de polímero en cada vasija, para poder respetar los parámetros del fabricante para optimizar el proceso. Se necesitará asegurar condiciones criogénicas durante toda la molienda, por ello, cada cinco minutos de molienda se introducen las vasijas en nitrógeno líquido durante quince minutos, de esta forma, el tiempo total de preparación de la muestra para conseguir una hora de molienda efectiva son, aproximadamente 4 horas, teniendo en cuenta los intervalos de enfriamiento y el tiempo empleado en los procesos de carga y descarga del molino. En la figura 3.1 se puede observar los 4 tipos de polvos que se han obtenido como resultado de las dos primeras etapas.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃



Figura 3.1. Bolsas con los 4 tipos de polvos que se han obtenido por molienda criogénica de alta energía.

ETAPA 3. PREPARACIÓN DE LOS FILMS.

Los materiales nanocompuestos objeto de estudio en este trabajo necesitarán conformarse mecánicamente para poder emplearse en aplicaciones futuras. Es por ello que se necesita observar cómo afecta el procesado a sus propiedades y así poder asegurar que se mantienen cuando son requeridas para prestar un servicio.

En cuanto a la configuración de la probeta, no ha sido casual. En este estudio siempre se ha tenido como objetivo que iba a ser del tipo aplicación de fuerza normal a la superficie de la probeta y posterior recogida de la señal eléctrica que se produce en nuestro material como respuesta piezoeléctrica a la excitación inducida. Dicho esto, es evidente pensar que se necesita, para poder medir la señal eléctrica de respuesta, que el material se encuentre entre dos electrodos. En este punto se abrieron varias opciones que se fueron probando y descartando hasta conseguir deducir la más idónea:

- **Opción 1, capa de polímero entre dos portamuestras pegados a través del tratamiento térmico.** Esta opción se evaluó, ya que ofrece la facilidad de que los dos electrodos necesarios para el experimento están sujetos de manera fija a la probeta, por lo que se supone que se moverán de manera solidaria a la misma, obteniendo así una completa alineación de los elementos, evitando problemas y distorsiones a la hora de hacer medidas.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Al hacer experimentos de fuerza normal sobre este tipo de probeta se vio el hecho de que no se producía ningún tipo de señal significativa, esto pudo darse por la excesiva rigidez del sistema electrodo-polímero-electrodo, impidiendo a la probeta moverse libremente por acción de la fuerza ejercida y en consecuencia, limitando el comportamiento piezoeléctrico del polímero. En la figura 3.2 se puede observar una probeta de este tipo.

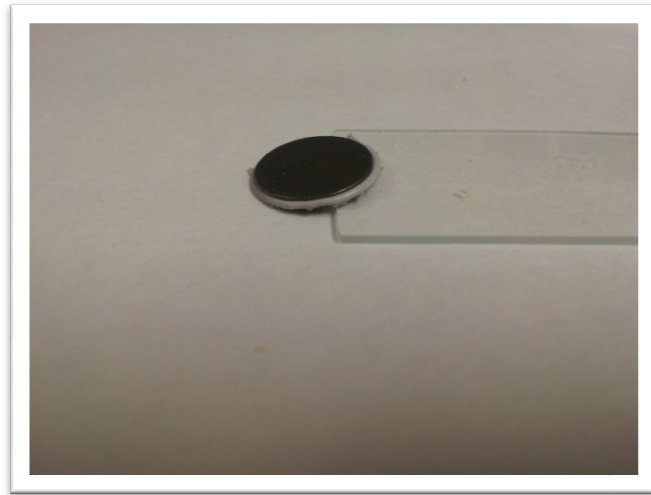


Figura 3.2. Probetas tipo sándwich.

- **Opción 2, Capa de polímero entre dos portamuestras, siendo el sistema totalmente libre.** Visto la excesiva rigidez del sistema anterior se optó por garantizar la libertad de movimiento de la probeta bajo la acción de la fuerza aplicada. Tras varios ensayos con este sistema, no se obtuvieron datos relevantes más allá de pequeñas oscilaciones, por lo que se dedujo que debido al movimiento relativo entre las tres partes del sistema producido por los ciclos de fuerza ejercidos se impedían el contacto necesario, además de las desalineaciones de los elementos, que requería el sistema para poder recoger la señal del polímero de manera adecuada. En la figura 3.3 se puede ver dos probetas hechas a través de este proceso.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

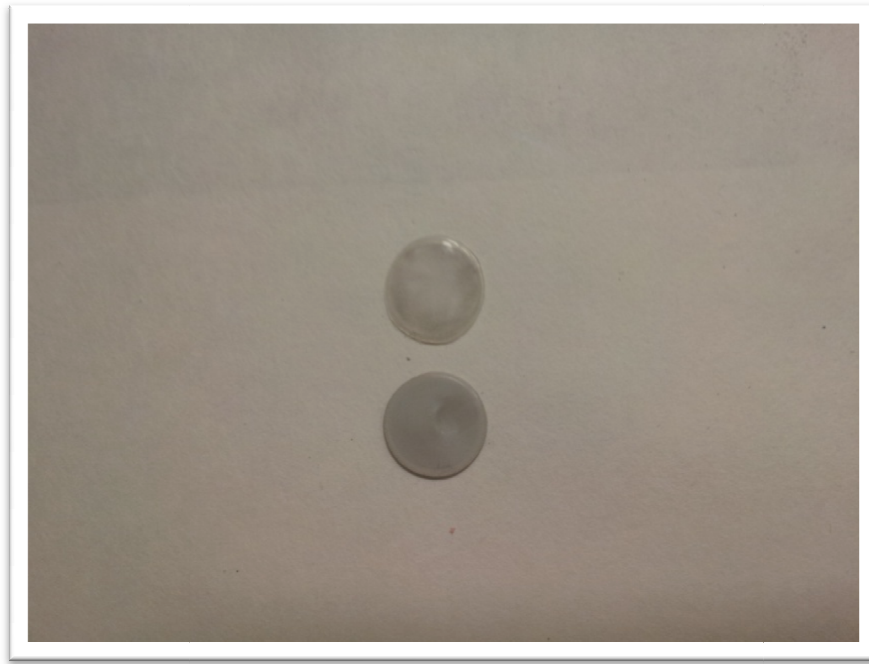


Figura 3.3. Probetas de PVDF realizadas con la configuración libre.

- **Opción 3, Capa de polímero entre dos portamuestras parcialmente sujeto, es decir, con una probeta sujeta al polímero a través del proceso térmico y la otra libre, sin ninguna clase de sujeción.**

Como solución intermedia se optó por esta, ya que se obtiene la unión de las ventajas de las dos opciones anteriormente consideradas. Se consiguió un libre movimiento del polímero en el sentido de la fuerza aplicada y a la vez se mantenía una integridad física necesaria en el montaje del sistema. Como prueba de ello, al realizar el mismo experimento que en los dos casos anteriores, se obtuvo una señal más clara de la respuesta del polímero y se pudo comprobar que el montaje era estable a lo largo de los ciclos de fuerza realizados. A continuación se muestra en la figura 3.4 una probeta de este tipo.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃



Figura 3.4. Probeta realizada con configuración tipo semi libre.

Para poder emplear estas probetas (opción 3) es necesario que se conformen sobre una superficie no adherente. Por ello, las superficies en contacto con los polvos se recubrieron con un desmoldeante comercial, Frekote NC-44, salvo la cara de contacto del material y el portamuestras de acero, ya que se quiere una adherencia entre ambas partes asociadas al proceso térmico. El desmoldeante se aplicó sobre las superficies de vidrio y acero de los portamuestras con un algodón impregnado de Frekote NC-44. El protocolo consistió en tratar las superficies con un algodón impregnado en el desmoldeante seis veces, con un espacio de tiempo de diez minutos entre cada aplicación. Posteriormente, las superficies tratadas se introducen en la estufa durante diez minutos a 120°C.

Para preparar los films circulares se dispusieron portamuestras de vidrio y sobre ellos los discos de acero colocados simétricamente y centrados. Se añadieron los polvos de la mezcla PVDF-BT correspondiente obtenidos mediante la molienda mecánica sobre la superficie antiadherente del disco y finalmente se colocó encima otro portamuestras de vidrio con superficie tratada con el desmoldeante. En las figuras 3.5 y 3.6 se ilustran el montaje del portamuestras, discos y polvo.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃



Figura 3.5. Montaje de los portamuestras, discos de acero y polvo.

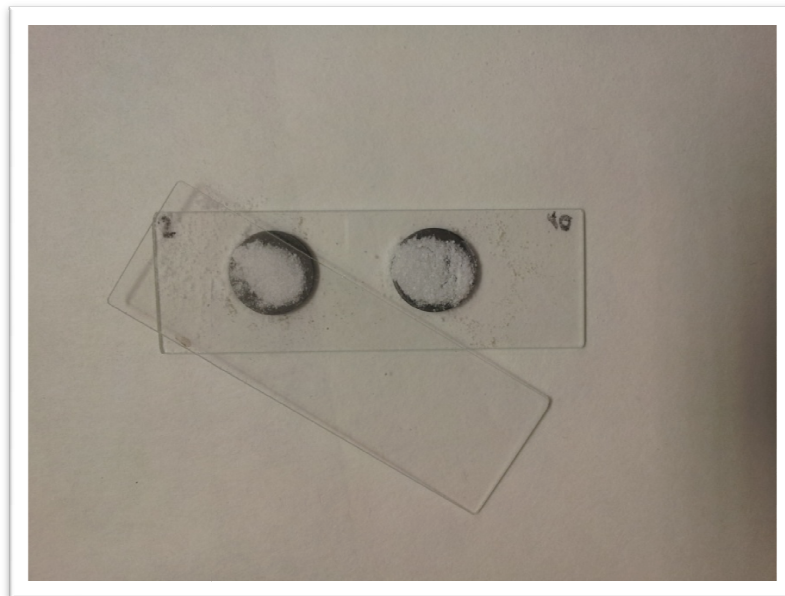


Figura 3.6. Imagen ampliada del montaje descrito.

El polvo se sometió a presión colocando cuatro pinzas que agarraban los lados de los portamuestras. El sistema formado por las pinzas, los portamuestras y material de muestra se introdujo en la estufa precalentada a 200°C, durante 30 minutos a esa misma temperatura. Una vez se cumplió el tiempo, se sacaron de la estufa, para conseguir un enfriamiento rápido, ya que este tipo de enfriamiento favorece la formación de la fase β del PVDF (Gimenes, 2005), fase que se intenta

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

maximizar en todo el proceso. En las figuras 3.7 y 3.8 se puede observar el montaje para obtener las probetas en el momento antes de aplicarle el tratamiento térmico.

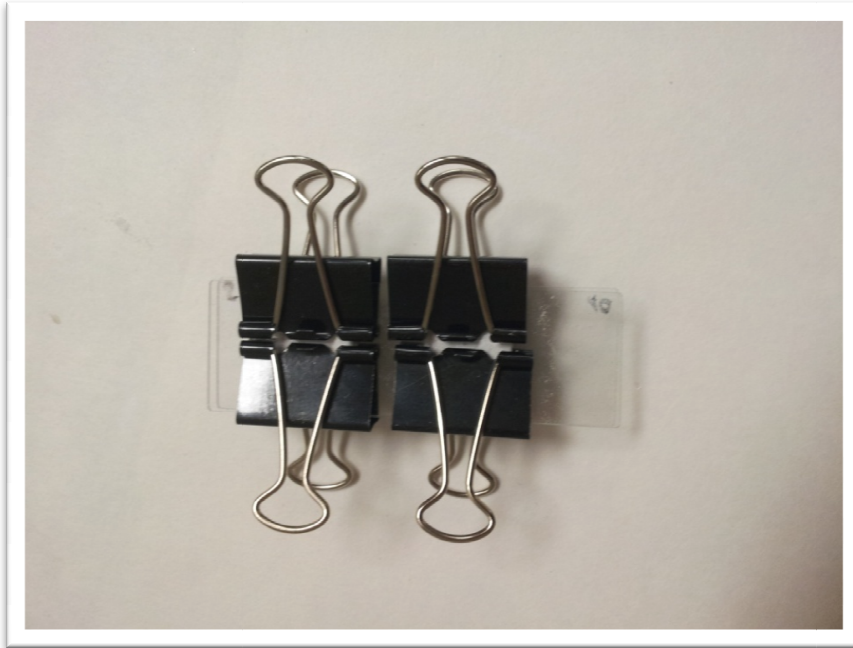


Figura 3.7 Montaje de portamuestras y pinzas donde se mantiene a través de las mismas una presión constante durante el tratamiento térmico.

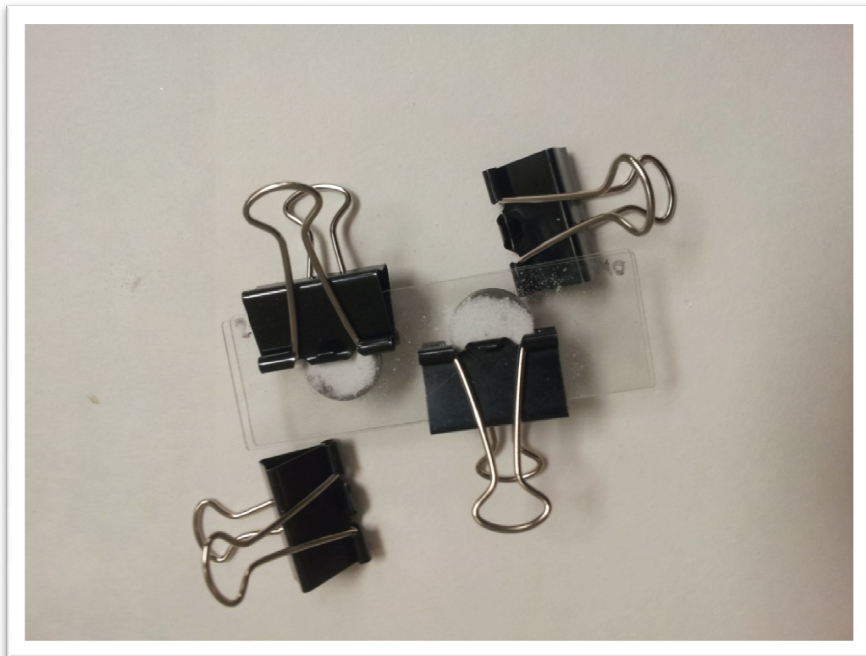


Figura 3.8 Montaje parcial donde se puede observar los discos de acero con el polvo presionados por las pinzas de sujeción.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Una vez elegido la configuración y descrito el proceso de obtención de las mismas, se detalla una lista de todas las probetas que se han hecho en este proyecto:

- Probetas serie A. Preparadas sobre un portamuestras de 15mm de diámetro. Se llevaron a cabo con el tratamiento térmico descrito anteriormente y de esta serie hay una probeta de PVDF con diferentes concentraciones de titanato de bario en su interior, esto es, del 0%, 1%, 5% y del 10%.
- Probetas serie B. Hechas con portamuestras de 15mm de diámetro. Se llevaron a cabo con el tratamiento térmico descrito anteriormente y de esta serie hay una probeta de PVDF con diferentes concentraciones de titanato de bario en su interior, esto es, del 0%, 1%, 5% y del 10%.

En todos los casos se han obtenido películas circulares de espesores entre 150 y 200 micrómetros. Todas estas probetas tienen un electrodo fijo por el tratamiento térmico y a este electrodo se la ha pegado un cable con pegamento de plata (adhesivo polimérico conductor). El segundo electrodo necesario en los experimentos llevados a cabo en este estudio consiste en un cilindro de acero de 1 cm de altura y 1 cm de diámetro que lleva también un cable adherido a su cara exterior con pegamento conductor. En la figura 3.9 se muestra una probeta con el montaje final descrito.



Figura 3.9 Probeta preparada para ser sometida a los ensayos. Con un lado libre y otro adherido y en ambos un electrodo pegado con pegamento de plata.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

En la parte experimental y de conclusiones se exponen resultados y análisis de la serie B únicamente. Ya que la serie A se utilizó en la etapa de pre-ensayo. Es decir se utilizaron para optimizar el proceso de producción de probetas y su configuración y también se usaron como probetas prueba en los diferentes ensayos probados hasta obtener los más aptos. Ambas series están producidas con la misma configuración y de manera análoga. Pero para asegurar que las probetas no tenían ningún efecto que pudiera alterar sus propiedades piezoeléctricas innatas, tales como deformación plástica, imantación parcial, etc, se decidió utilizar una nueva serie en la toma de datos experimental.

3.3. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN PIEZOELÉCTRICA DE LOS MATERIALES

El objetivo principal de este proyecto es la caracterización de un material compuesto PVDF-BaTiO₃, para ello, primeramente se analizó el concepto de piezoelectricidad desde un punto de vista teórico, y en base a esto, qué parámetros podrían ser interesantes de medir. Una vez marcado los objetivos, se comenzó con la tarea de desarrollar uno o varios métodos de medida que permitieran obtener los datos necesarios para su posterior análisis. En base, tanto a los parámetros que se querían medir, los ensayos que en consecuencia se eligieron y la manera de extraer dichos resultados se determinaron la forma y manera de producir las muestras y demás utensilios útiles para las medidas (electrodos...).

A continuación, y para una mayor riqueza del proyecto, se explica los ensayos principales que se estudiaron, eligiendo finalmente el experimento del motor vibracional y el de la bola vertical para llevar a cabo la toma de datos y su posterior análisis.

3.3.1. Maquina universal de ensayos

Inicialmente, se optó utilizar una máquina universal de ensayos de Shimadzu Autograph AG-I automática que tiene dos células intercambiables de carga, de 1 y 5 kN. Después de probar varias opciones se decidió realizar ciclos de carga sobre la probeta en ciclos de carga oscilantes entre los 20 y 40N de fuerza normal a la superficie de la probeta con velocidades de aplicación de 100 mm/min.

En algunos casos se obtuvieron pequeños picos de señal de respuesta, pero analizando de manera profunda el comportamiento de la máquina se pudo ver que debido al estrecho intervalo de fuerza de los ciclos y a las elevadas velocidades de

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

aplicación que el experimento requería, la máquina no era capaz de cumplir todos esos parámetros. Al parametrizar la máquina, ya que es automática, se le impusieron valores muy elevados de velocidad de aplicación de la fuerza, pero manteniendo el valor de dicha fuerza en valores bajos. Al ver que en el diagrama de tiempo frente a fuerza de aplicación que la máquina representa según se va desarrollando el ensayo programado, se veía que no solo no alcanzaba la velocidad fijada, si no que los valores máximo y mínimo de fuerza teóricos los sobrepasaba, llegando en algunos casos a los kiloNewtons. El hecho de que estos parámetros no se mantuvieran en los valores prefijados hizo que se optara por el cambio del mecanismo en el ensayo. En la siguiente figura, figura 3.10, se muestra una imagen de la máquina de ensayo, que se consideró como posible candidato para el ensayo de las muestras piezoeléctricas.

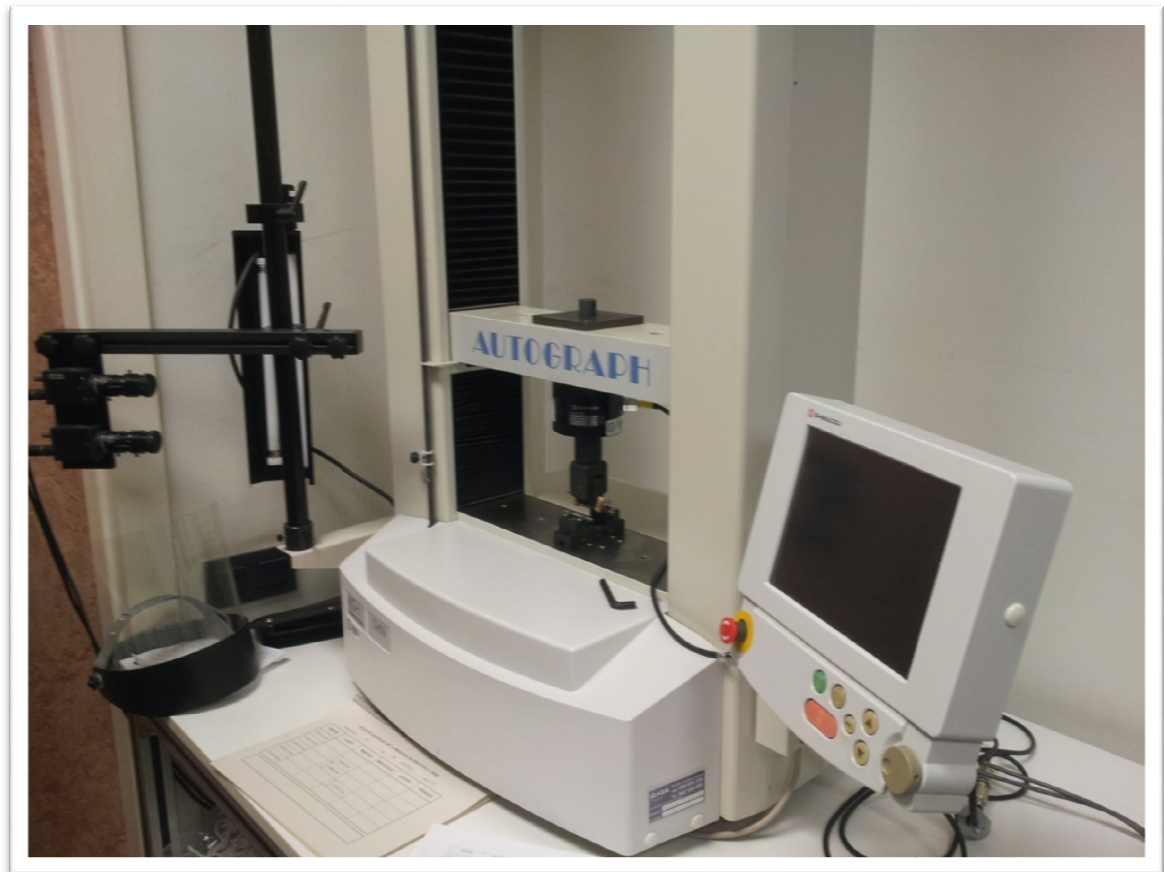


Figura 3.10 Máquina de Ensayos Shimadzu Autograph AG-I utilizada.

3.3.2. Experimento de la bola vertical

Teniendo en mente el concepto de piezoelectricidad comentado anteriormente, otro experimento tipo que se consideró interesante fue la de analizar la respuesta del polímero a la aplicación de diferentes fuerzas, siendo siempre la aplicación de la misma única (se pretende evitar el efecto que se estudiaba en el anterior experimento, la frecuencia de aplicación continua).

La base del experimento es muy sencilla, ejercer una fuerza normal sobre el sistema electrodo-muestra-electrodo lo más instantánea posible y de diferentes amplitudes. Para ello se optó por dejar caer una esfera de acero a una altura determinada que golpearía al sistema una única vez. Con este método se obtiene dos grandes ventajas, la primera es que con un sencillo cálculo físico se puede estimar de manera exacta la fuerza que la bola va a ejercer en la superficie de la probeta medida, quedando ésta únicamente en función de la masa de la esfera, un parámetro fácilmente controlable. Y segundo, al ser una bola de acero (similar a la del experimento anterior), se puede asegurar que la fuerza se transmite de manera instantánea y análoga al anterior ensayo, ya que al ser del mismo material que la superficie donde golpea (electrodo superior) asegura una transmisión de energía óptima, minimizando irreversibilidades del tipo choque plástico, permitiendo comparar datos en el apartado de análisis. En las figuras 3.11 y 3.12 se ilustran el montaje del ensayo descrito.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

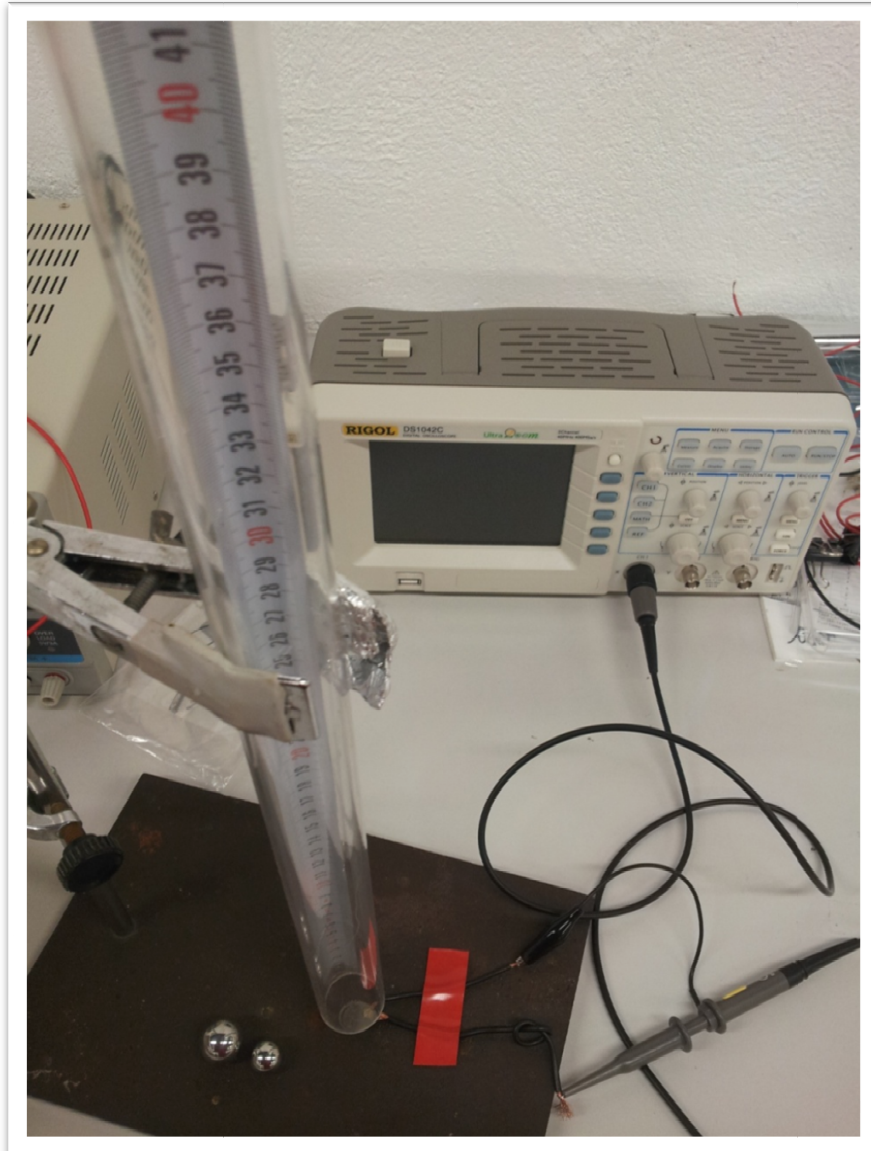


Figura 3.11 Montaje del ensayo de la bola vertical.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

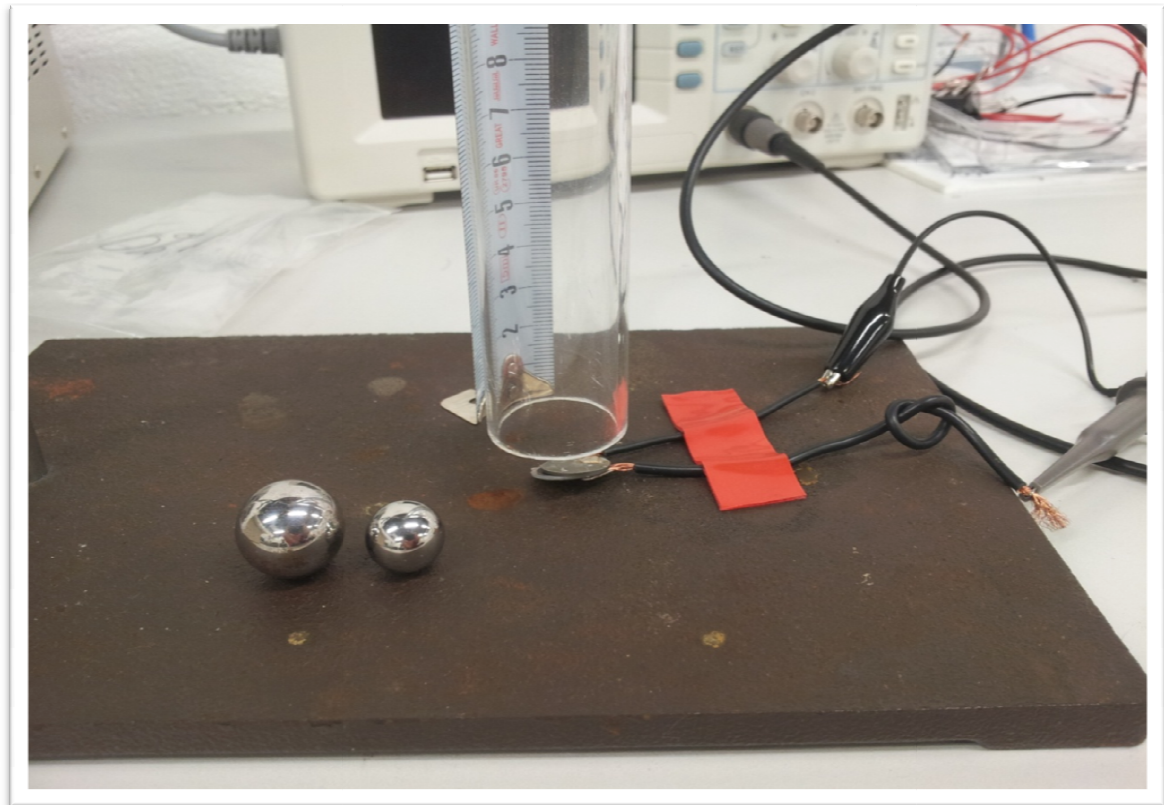


Figura 3.12 Montaje del ensayo de la bola vertical

Este experimento consiste en dejar caer una bola de acero de masa conocida a una altura determinada sobre el sistema porta-polímero-portal. Para evitar desviaciones, la caída está acotada dentro de un tubo de metacrilato, resistente y transparente. Se llevó a cabo el estudio con una bola de acero de 4.03g de masa la cual era soltada a una altura constante de 65cm para asegurar la menor influencia posible de los errores de medida o ejecución. A continuación en la tabla 3.2 se desglosa el número de medidas y repeticiones que se llevaron a cabo en este experimento con las probetas de la serie B.

Bola vertical	SERIE B	Bola vertical	SERIE B
% BaTiO₃	Nº Repetición	% BaTiO₃	Nº Repetición
0%	1º Repetición	1%	2º Repetición
0%	2º Repetición	1%	3º Repetición
0%	3º Repetición	5%	1º Repetición
0%	4º Repetición	5%	2º Repetición
0%	5º Repetición	5%	3º Repetición
0%	6º Repetición	10%	1º Repetición
0%	7º Repetición	10%	2º Repetición
1%	1º Repetición	10%	3º Repetición

Tabla 3.2. Desglose de medidas realizadas con la serie B en el ensayo de la bola vertical.

3.3.3. Experimento de la bola inclinada

Debido a problemas y limitaciones en el anterior experimento, se planteó una manera alternativa, pero basada en el mismo principio. Utilizando el mismo tubo de metacrilato, situado de tal manera que la bola describa, al ser soltada en su punto más alto, una trayectoria en plano inclinado y descendente, de manera que al final del mismo estuviera el sistema electrodo-probeta-electrodo.

A pesar de cambiar la geometría del experimento de manera general, la sencillez de cálculo sigue permitiendo obtener de manera bastante exacta la cantidad de fuerza normal que la bola transmite a la muestra en el momento del impacto. Únicamente hay que tener en cuenta unos factores, el primero es que la fuerza ahora depende de, aparte de masa de la esfera, el ángulo de inclinación del tubo. Otro aspecto a considerar es que no toda la energía cinética que ha obtenido la bola pasa a la muestra en forma de fuerza normal a su superficie, hay que tener en cuenta que aparece una componente paralela a dicha superficie. La interferencia de la misma a la toma de medida es despreciable, ya que el comportamiento piezoeléctrico depende del módulo de la fuerza normal que se aplica al material y del área sobre el que se aplica. En este punto el área perpendicular a la componente horizontal es depreciable con respecto a la principal, (se eligió la forma de disco fino entre otras cosas para evitar este contratiempo) por lo que la respuesta piezoeléctrica del mismo también lo será. En la figura 3.13

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

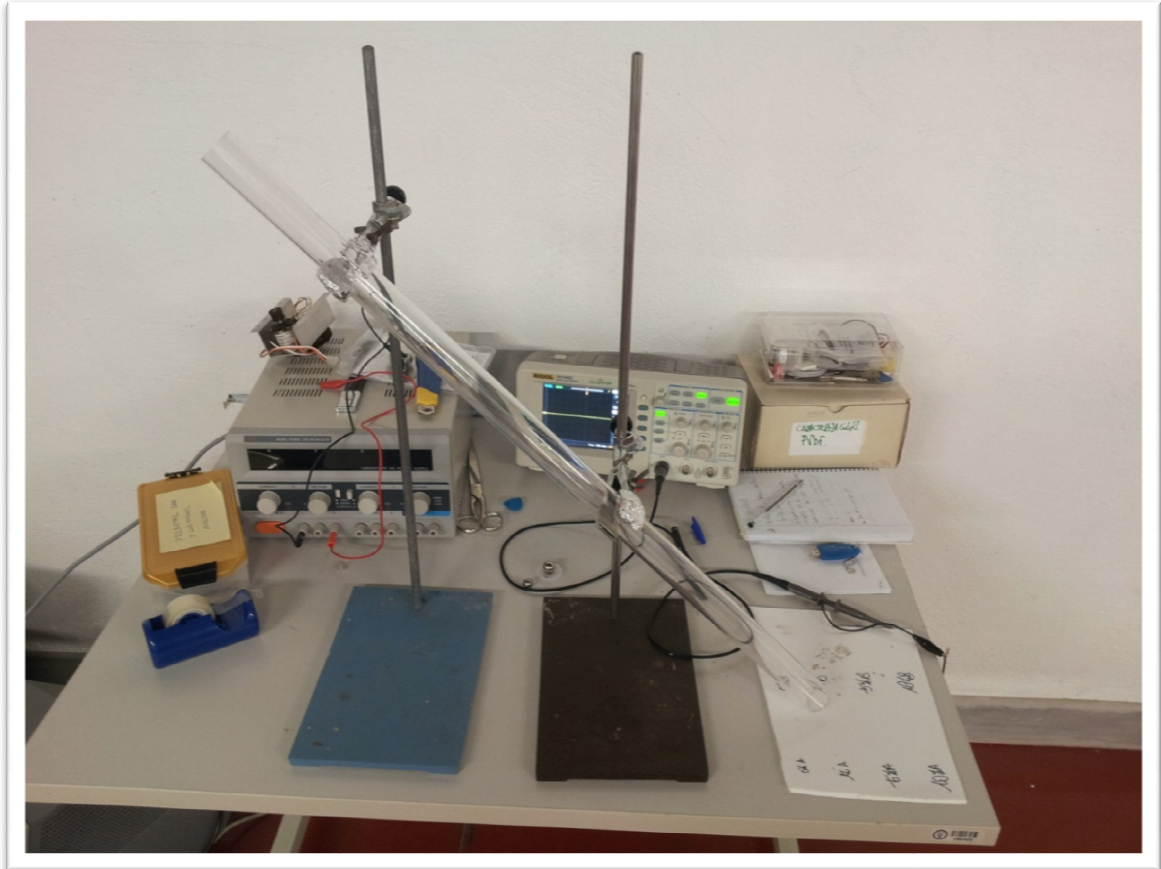


Figura 3.13 Montaje del ensayo de la bola inclinada

Finalmente, y a pesar de las razones e hipótesis que movieron esta teoría no se obtuvieron datos susceptibles de ser analizados. Ya que la dispersión de los mismos era demasiada, incluso para sistemas con bastante dispersión como son los materiales compuestos. No obstante, como fue parte del proyecto a continuación en la figura 3.14 se muestra un conjunto de datos tomados para 10 repeticiones de la probeta de 0% de la serie B. Como se puede ver la dispersión en picos y forma de señal es mucho mayor que en los otros casos.

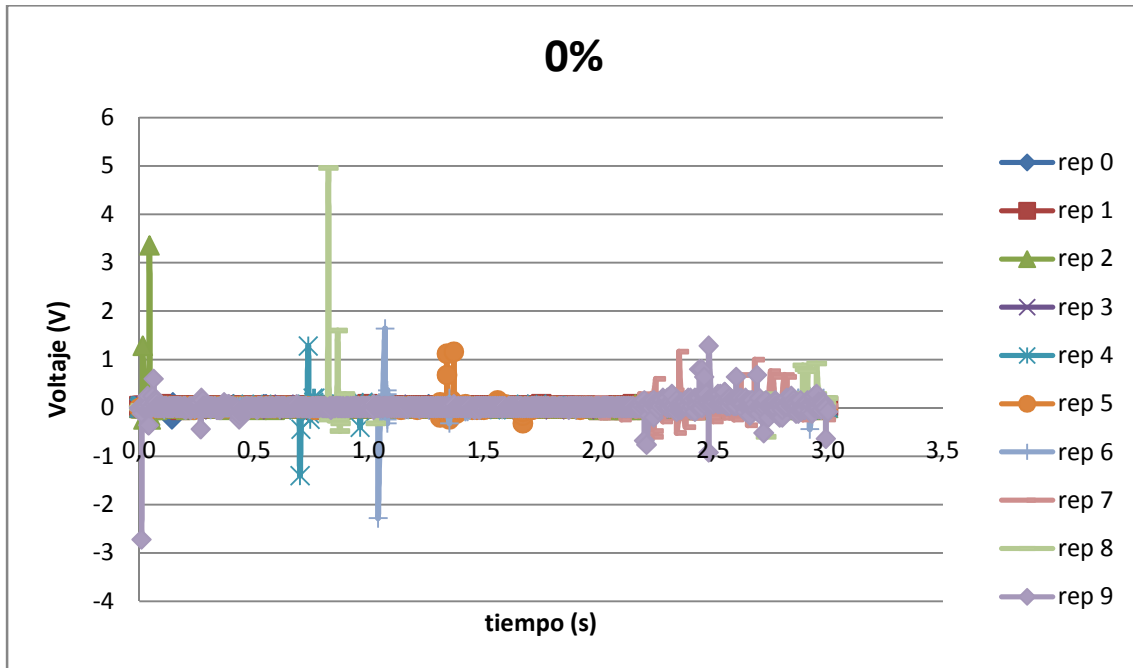


Figura 3.14 Montaje del ensayo de la bola inclinada

3.3.4. Motor vibracional.

Después de desechar la máquina de ensayos se replanteó la naturaleza del ensayo: El comportamiento piezoeléctrico está asociado al hecho de que al aplicar una fuerza en un sentido determinado las cadenas de polímero sufren una deformación conjunta haciendo que las cargas polares de su cadena se muevan de manera coordinada hasta una dirección perpendicular a la fuerza ejercida. Esto hace que se produzca una diferencia de potencial entre las dos caras del polímero piezoeléctrico normales a la fuerza ejercida.

Si se analizan estos conceptos se llega a la conclusión de que, siempre que se alcance un mínimo de fuerza ejercida, este comportamiento está asociado a la dinamicidad del experimento en sí. Es decir, se necesitan fuerzas aplicadas de manera muy rápida y que sean susceptibles de ser medidas repetidamente y con exactitud, además de las respuestas que producen en el material sometido a estudio. Este razonamiento condujo al replanteamiento del ensayo basado, no sólo en la fuerza aplicada, sino en la frecuencia de aplicación de la misma. Se entiende por vibración como una fuerza aplicada cíclicamente. Si se hace que estos ciclos alcancen altos valores de frecuencia de aplicación llegamos a un estado dinámico estacionario.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Utilizando este concepto como base, se ideó un sistema mucho más sencillo, barato, rápido de montar y eficaz que la primera opción. Este sistema se basa en un pequeño motor eléctrico al que se le ha añadido una masa que descompensa su eje transmisor, esto le hace vibrar de manera controlada. A mayor revoluciones del motor, mayor vibración. Para poder transmitir esta vibración a la probeta, se pegó en la parte superior del motor un pequeño saliente de material polimérico, para mantener el motor aislado eléctricamente y al pesar poco evitar que el brazo vibre de manera desacompañada al motor por las fuerzas de inercia que aparecerían. En el extremo del saliente se ha pegado una pequeña esfera de acero, que será la que golpee sobre el sistema electrodo-probeta-electrodo, asegurando así la aplicación de la fuerza de manera puntual, lo cual favorece la dinamicidad del sistema. Siendo el electrodo superior el que se encuentra unido al polímero de manera solidaria. El electrodo inferior hace a su vez de base de las muestras y está hecho de acero, al igual que los portamuestras utilizados, para asegurar una misma transmisión de la señal. Como se puede ver en la figura 3.15.

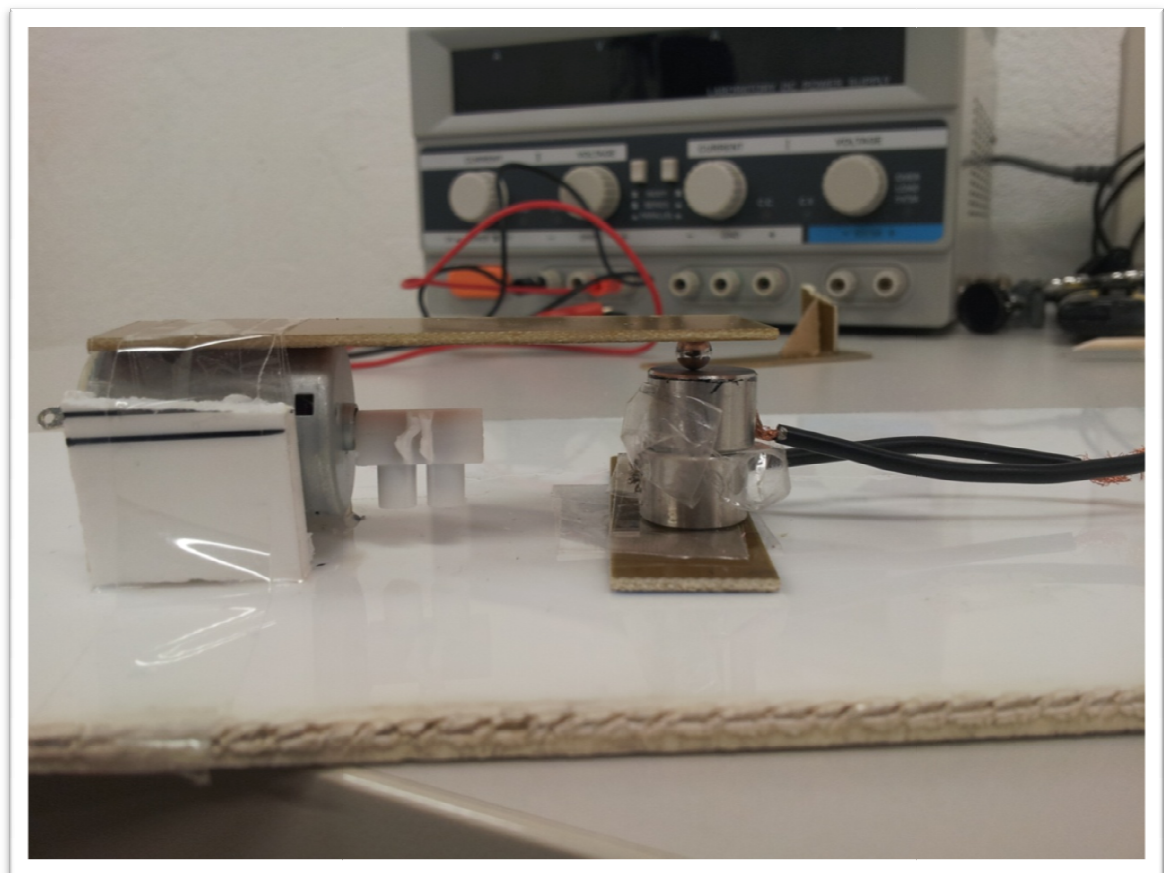


Figura 3.15 Montaje del motor descompensado, barra y bola que golpea a los dos electrodos, donde se encuentra la probeta en medio, en el fondo de la figura se puede ver la fuente que alimentaba a dicho sistema.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Para alimentar al motor de manera controlada se utilizó una fuente de corriente continua. Y para recoger la señal del piezoeléctrico, se utilizó un osciloscopio. Gracias a este aparato, se pudieron recoger valores de varios ciclos de respuesta en una misma toma de datos, asegurando la estacionalidad de la medida, ya que el osciloscopio permite ajustar la escala de tiempos y voltajes para recoger más o menos amplitud de señal. Otra de las ventajas de este dispositivo fue la medida en tiempo real de la señal recogida, permitiendo así ajustar el sistema electrodo-muestra-electrodo en caso de desalineamiento. En la figura 3.16 se puede observar los valores obtenidos a partir del osciloscopio.

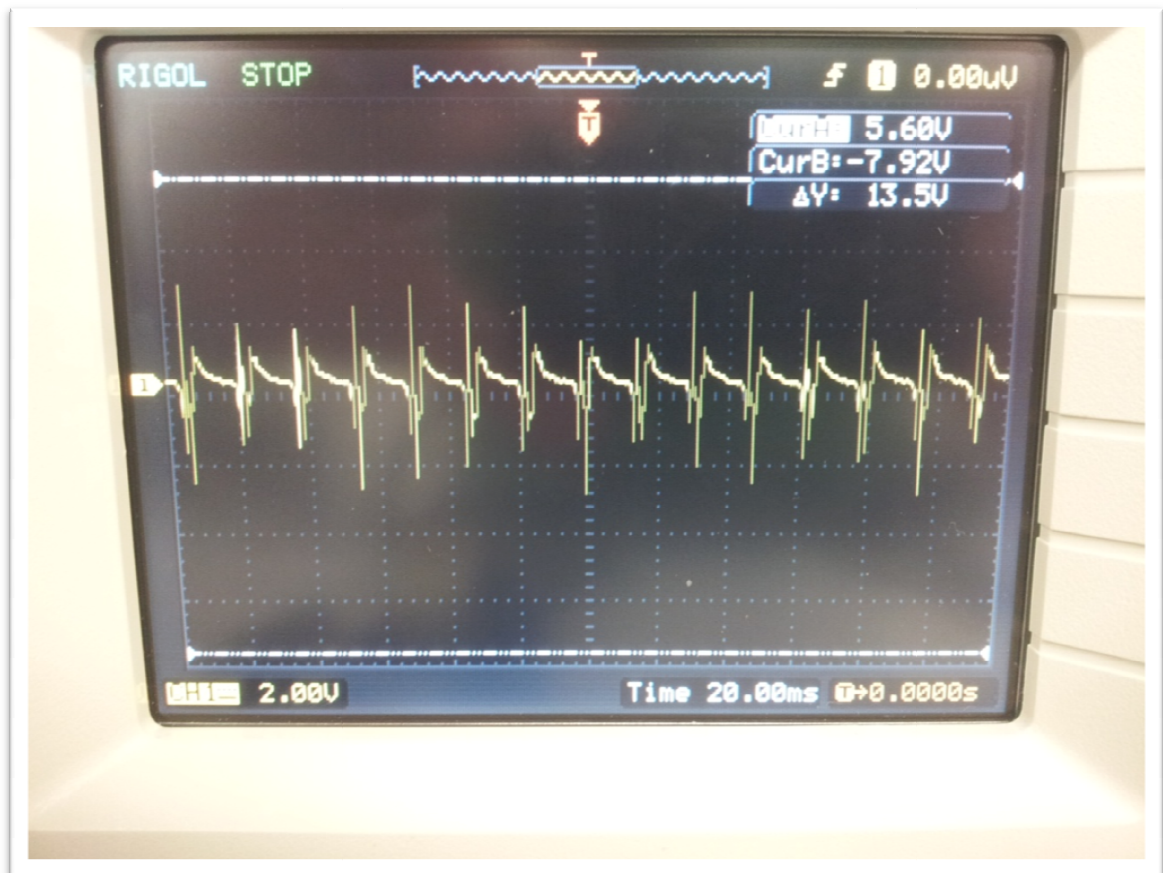


Figura 3.16 Señal obtenida en el osciloscopio del experimento.

La finalidad de este ensayo en concreto es la de analizar el comportamiento de las diferentes muestras de PVDF-BaTiO₃ frente a una fuerza de valor pico constante en la que su frecuencia de aplicación se mantiene en el tiempo. Se decidió mantener el valor máximo de la fuerza constante ya que esta depende de la geometría del motor, de la masa que descompensa el eje y de la velocidad de giro del eje del motor, es decir, de la alimentación eléctrica del mismo. Durante todo el proceso de

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

toma de datos, estos valores han permanecido fijos, es por ello que no se consideran variables en el análisis de este experimento. En este contorno, el análisis en este apartado se centra en la señal de respuesta en estado estacionario (no transitorio).

Se llevaron a cabo 2 medidas de cada porcentaje de titanato de bario de las probetas de la serie B. Las medidas se tomaron una vez la señal recogida alcanzaba un estado estacionario. A continuación en la tabla 3.3 se detalla las medidas y la nomenclatura que se utiliza en la medida y posterior análisis.

Motor Vibracional		SERIE B
Nombre Medida	% BaTiO ₃	Nº Repetición
0%	0%	1º Repetición
0% - B	0%	2º Repetición
1%	1%	1º Repetición
1% - B	1%	2º Repetición
5%	5%	1º Repetición
5% - B	5%	2º Repetición
10%	10%	1º Repetición
10% - B	10%	2º Repetición

Tabla 3.3. Desglose de medidas realizadas con la serie B en el ensayo del motor vibracional.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. EXPERIMENTO DE LA BOLA VERTICAL

En la siguiente figura se muestra la señal recogida por el osciloscopio de una muestra con un 0% de PVDF al ser golpeado por una bola de acero en el experimento vertical.

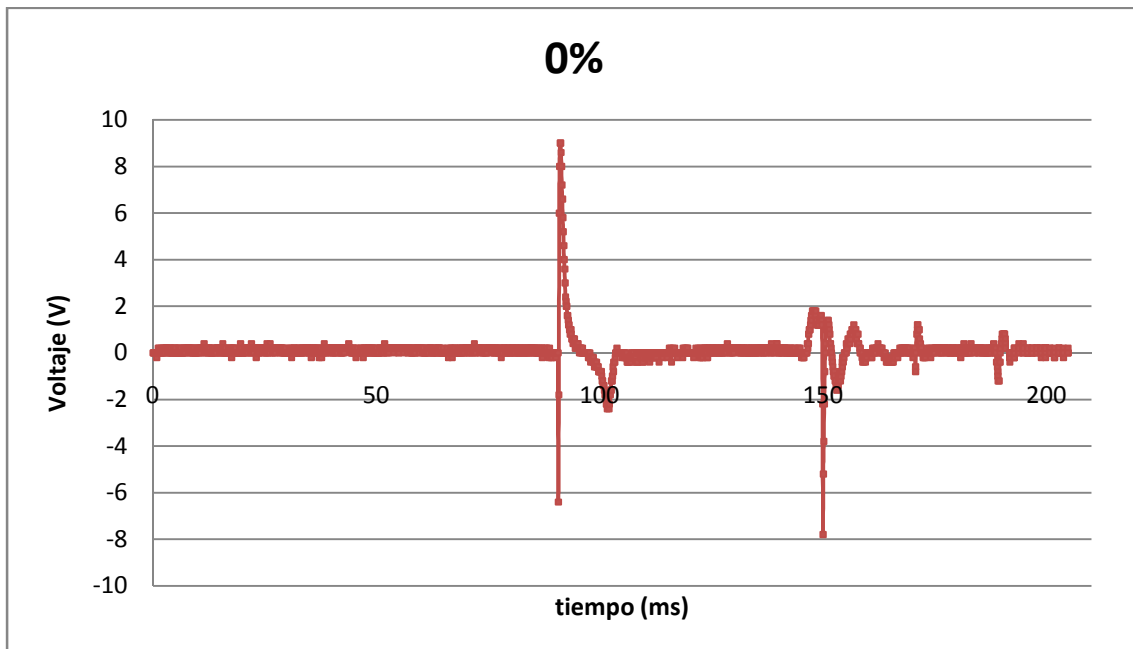


Figura 4.1. Señal producida por una probeta, con 0% de partículas de titanato de bario en el experimento de la bola vertical.

Como se puede observar, en el momento justo después del golpe el material tiene una respuesta rápida negativa bastante significativa, obteniendo un mínimo. Seguida de un pico en sentido positivo del voltaje hasta alcanzar un máximo. Después la señal disminuye de manera más amortiguada hasta que la diferencia de potencial producida desaparece. A continuación se encuentra una nueva señal con la misma forma pero de menor magnitud.

Analizando el experimento por etapas se puede entender los diferentes puntos de la señal obtenida. En el momento inmediatamente posterior al impacto de la bola en el sistema de ensayo se produce un pico muy rápido de voltaje negativo que está

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

asociado al comportamiento piezoeléctrico negativo del polímero estudiado (Esterly, 2002). Al recibir una fuerza vertical en sentido descendente, el PVDF induce una diferencia de potencial en la misma dirección, pero de sentido contrario a la misma. El pico positivo que se da a continuación aparece como consecuencia de la alta elasticidad del material (comparándolo con otros materiales piezoeléctricos como los cerámicos), que al recuperar su forma original (ya que no se ha alcanzado el dominio plástico en ningún momento) hace que las cadenas de polímero que se han movido en un sentido por el efecto del impacto de la esfera vuelvan a su posición original, produciendo un voltaje contrario al movimiento de sus cadenas, es decir, positivo.

La última parte de la señal, el pico aproximadamente similar al inicial, pero de menor tamaño y con algo más de interferencia, está asociado a un segundo impacto de la bola sobre el sistema. A pesar de que el material es un polímero, y como tal su elasticidad le permite absorber gran cantidad de la energía cinética que la bola alcanza durante su caída, al tener un espesor tan pequeño no es capaz de amortiguar toda la caída, produciéndose un rebote de la bola y un posterior segundo impacto. Evidentemente de menor magnitud, pero con similar comportamiento por parte del piezoeléctrico.

Como datos significativos de la señal se tendrá:

- Voltaje pico mínimo 1 (V1)
- Voltaje pico Máximo 1 (V2)
- Voltaje pico mínimo 2 (V3)
- Voltaje pico Máximo 2 (V4)
- Tiempo de amortiguamiento (t_1)
- Tiempo de rebote (t_2)

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

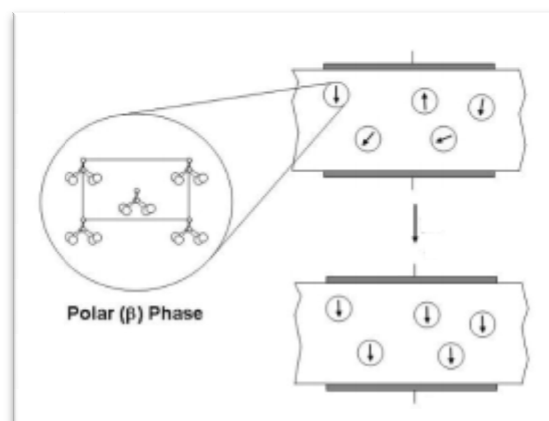
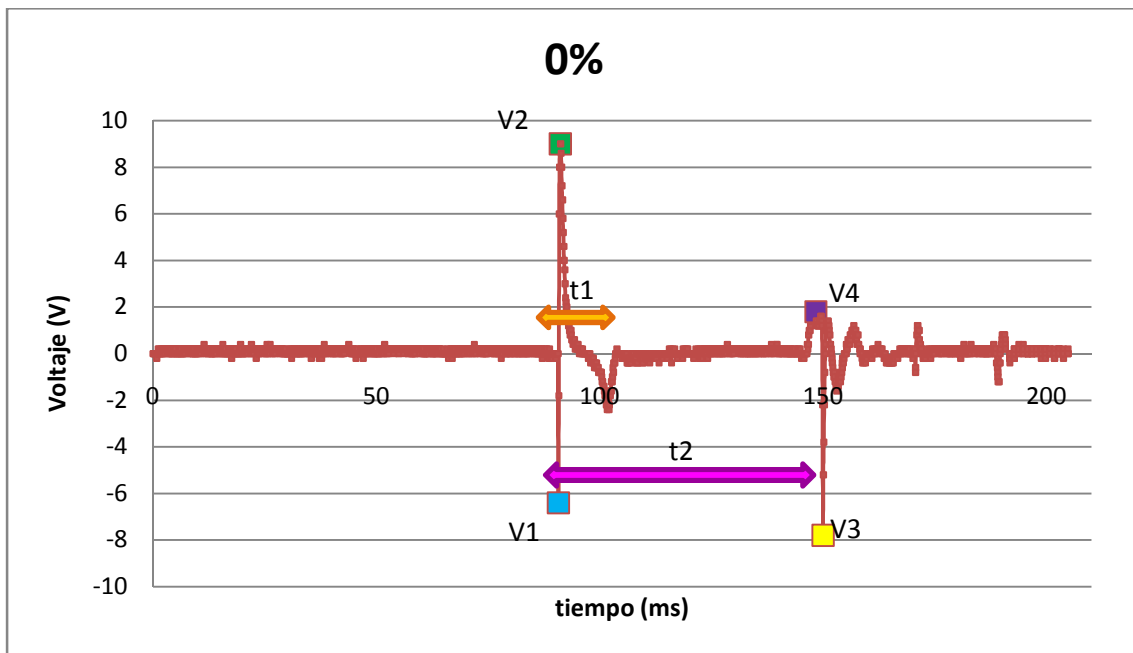


Figura 4.2. Reorientación de los dipolos cuando el PVDF es sometido a una fuerza en un sentido determinado (Dargaville, 2005).

A continuación mostramos tres diagramas similares al anterior descrito, pero para muestras de diferentes cantidades de titanato de bario.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

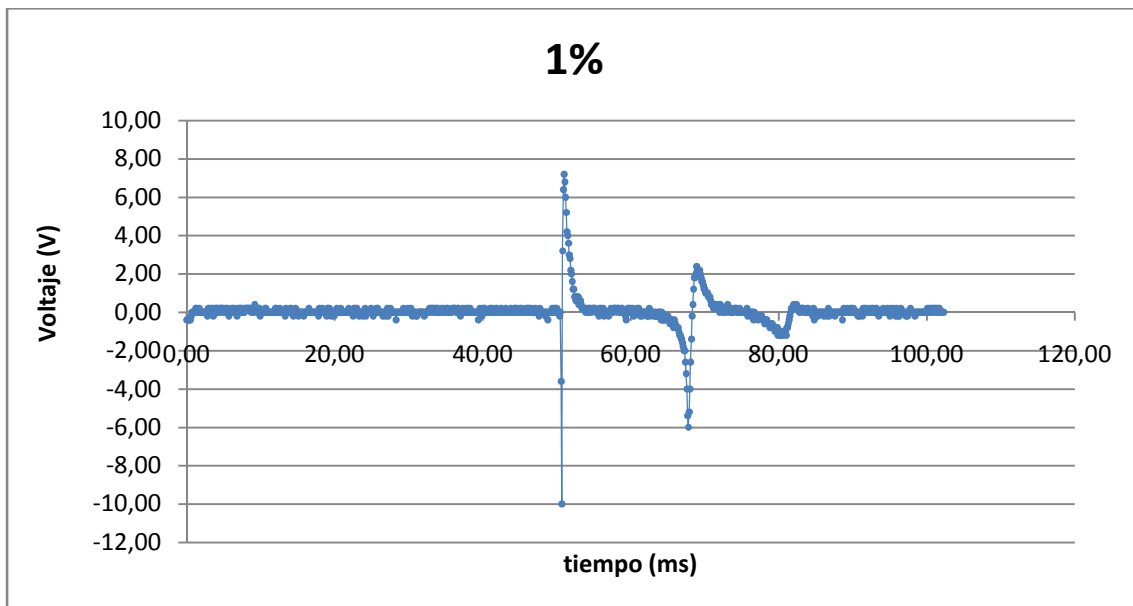


Figura 4.3. Señal producida por una probeta, con 1% de partículas de titanato de bario en el experimento de la bola vertical.

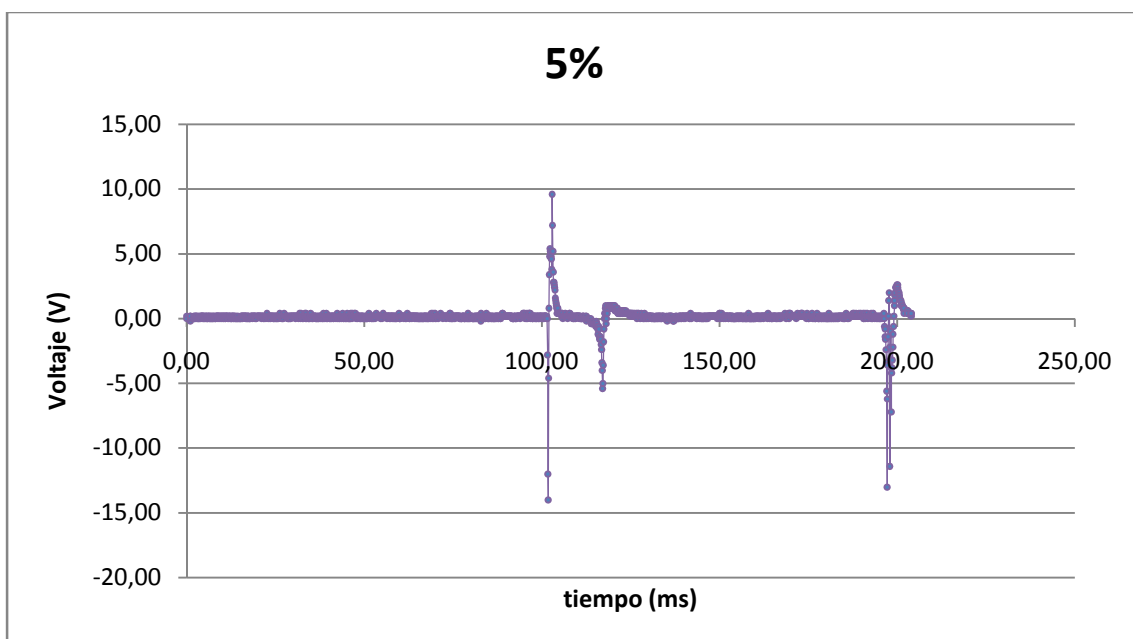


Figura 4.4. Señal producida por una probeta, con 5% de partículas de titanato de bario en el experimento de la bola vertical.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

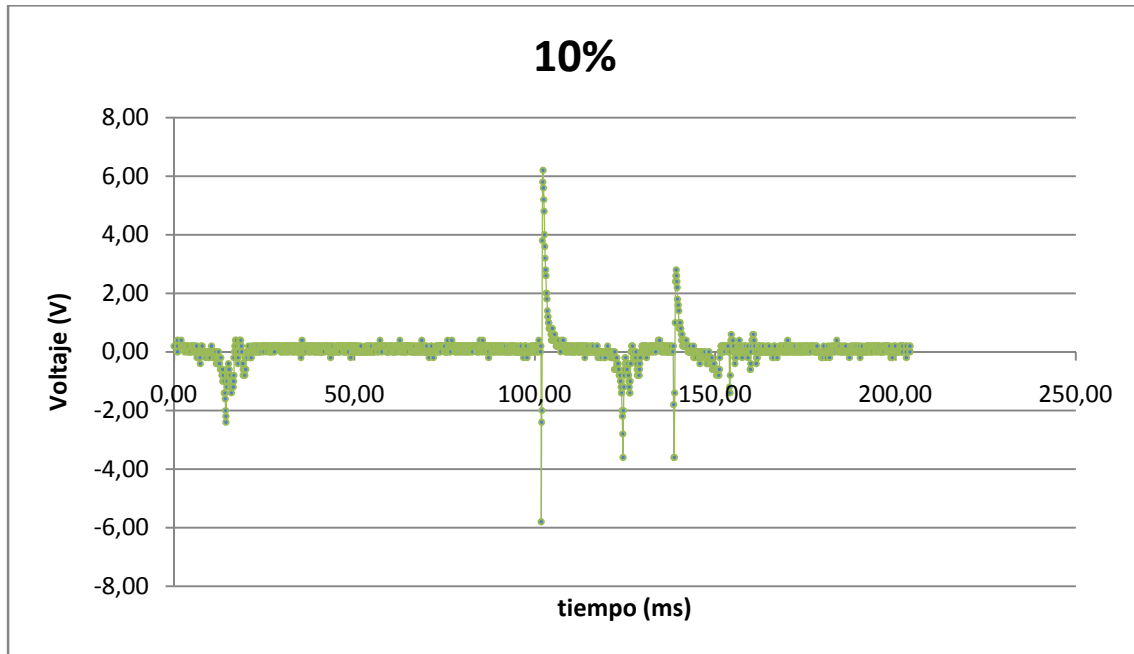


Figura 4.5. Señal producida por una probeta, con 10% de partículas de titanato de bario en el experimento de la bola vertical.

Observando el comportamiento de cada probeta bajo el mismo experimento y con las mismas condiciones de contorno, se puede decir que el material en todos los casos tiene un comportamiento similar. Es decir, en todos los casos se encuentra un pico inicial negativo muy rápido, un posterior pico positivo seguido de una fase de amortiguamiento en la que después aparece el efecto del segundo rebote de la esfera, es decir, una curva similar a la anterior, pero de menor tamaño y con mayor interferencia.

A continuación se muestra una tabla con los valores significativos descritos en la primera muestra, de cada uno de los diferentes porcentajes de titanato de bario estudiados.

	Contenido en peso de BaTiO ₃			
	0%	1%	5%	10%
V1 (V)	-6,4	-10	-14	-5,8
V2 (V)	9	7,2	9,6	6,2
V3 (V)	-7,8	-6	-13,1	-3,6
V4 (V)	1,8	2,2	2,4	2,8
t1 (ms)	13,5	5,13	27	31
t2 (ms)	55,8	14,3	95	37
$\Delta(V2-V1)$ (V)	15,4	17,2	23,6	12
$\Delta(V4-V3)$ (V)	9,6	8,2	15,5	6,4

Tabla 4.1. Valores característicos de las curvas de señal obtenidas en el ensayo de la bola vertical para las probetas.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Para hacer más visual el análisis, se han representado dichos datos en los siguientes gráficos.

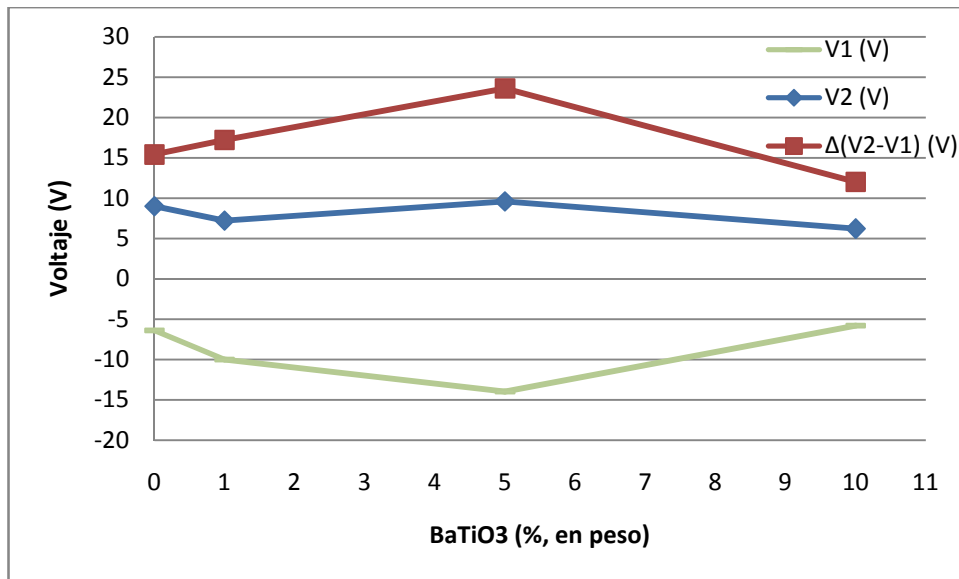


Figura 4.6. Representación de los voltajes máximos, V1 y V2, y su diferencia para cada muestra.

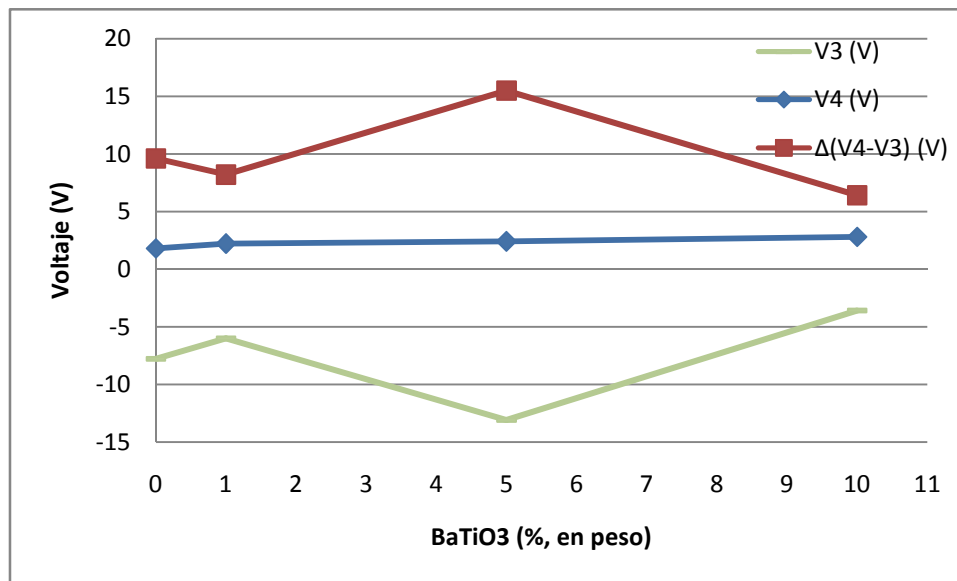


Figura 4.7. Representación de los voltajes picos, V3 y V4, y su diferencia para cada muestra.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

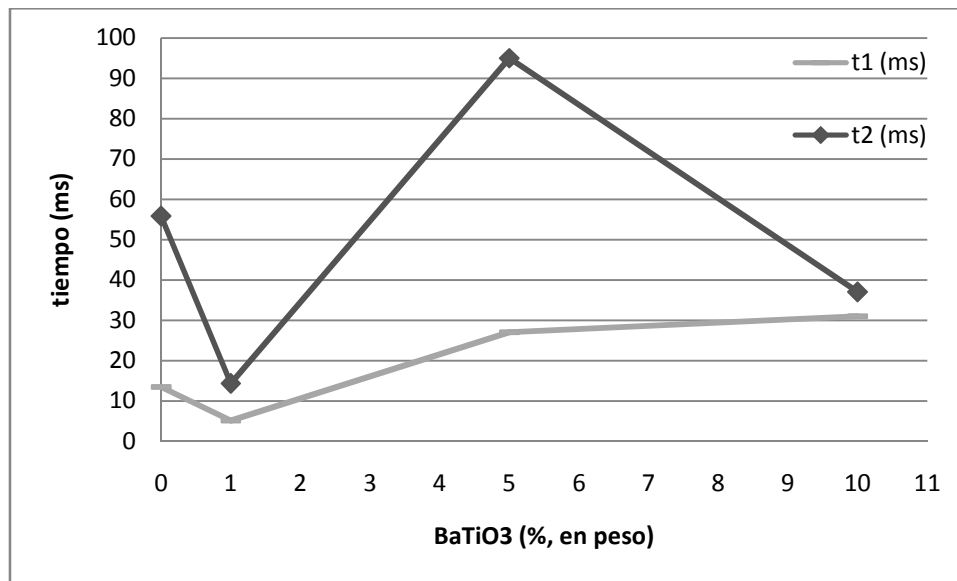


Figura 4.8. Representación de los parámetros temporales, t1 y t2, para cada muestra en función del contenido en BaTiO₃

Por lo que se puede ver que el salto de v1 a v2 y de v3 a v4 aumenta. Pero esta relación creciente se ve truncada en el caso del 10%. Esto podría ser atribuido a que a pesar de la optimización de las propiedades mecánicas (principalmente la rigidez y dureza total del sistema), el aumento de variación entre picos no es así dado que entra en juego el efecto piezoeléctrico del titanato de bario, que es contrario al del PVDF. Es decir, el efecto de incremento de rigidez y dureza se ve relegado a un segundo plano respecto al aumento de la influencia del comportamiento piezoeléctrico del cerámico, que al ser de sentido contrario al del polímero hace que se contrarreste los picos de la señal de respuesta (Esterly, 2002).

Respecto a los tiempos, en el caso de t1, que hace referencia al tiempo que tarda la señal en desaparecer, se puede ver una tendencia creciente del parámetro. En los valores de 0% y 1% se mantiene en torno a los 10 ms y en los otros dos casos, cuando el BaTiO₃ está presente en un 5% y 10% en peso, este valor se multiplica por tres. Al estar presente en mayor proporción el BaTiO₃ su comportamiento piezoeléctrico gana importancia, y esto es lo que hace que este valor aumente (Whenzhong, 2011).

En el caso del último valor analizado, t2, que es el tiempo en que la bola tarda en dar el segundo bote sobre la muestra, se subraya únicamente la elevada dispersión de sus valores. Esto es debido a que en este experimento el punto donde la bola golpee a la muestra es muy significativo. De ello depende cómo se transmitirá la energía y con ella la fuerza que será la precursora de la respuesta piezoeléctrica medida por el osciloscopio. Es por ello que no se puede sacar ninguna conclusión clara. De hecho, esta dispersión se ve favorecida por la propia naturaleza de los

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

materiales estudiados, ya que el hecho de que sean materiales compuestos implica que la dispersión en las características aumente dado que aumenta la posibilidad de presencia de defectos como inclusiones de aire, mala interacción entre interfases, e incluso formación de pequeños agregados de partículas... Es decir, en general se trata de muestras más heterogéneas que las obtenidas cuando se trabaja con un único componente.

4.2. EXPERIMENTO DEL MOTOR

A continuación se muestra una figura donde aparece la señal recogida por el osciloscopio al golpear de manera continua, a través del sistema basado en un motor eléctrico, a una probeta de 0%.

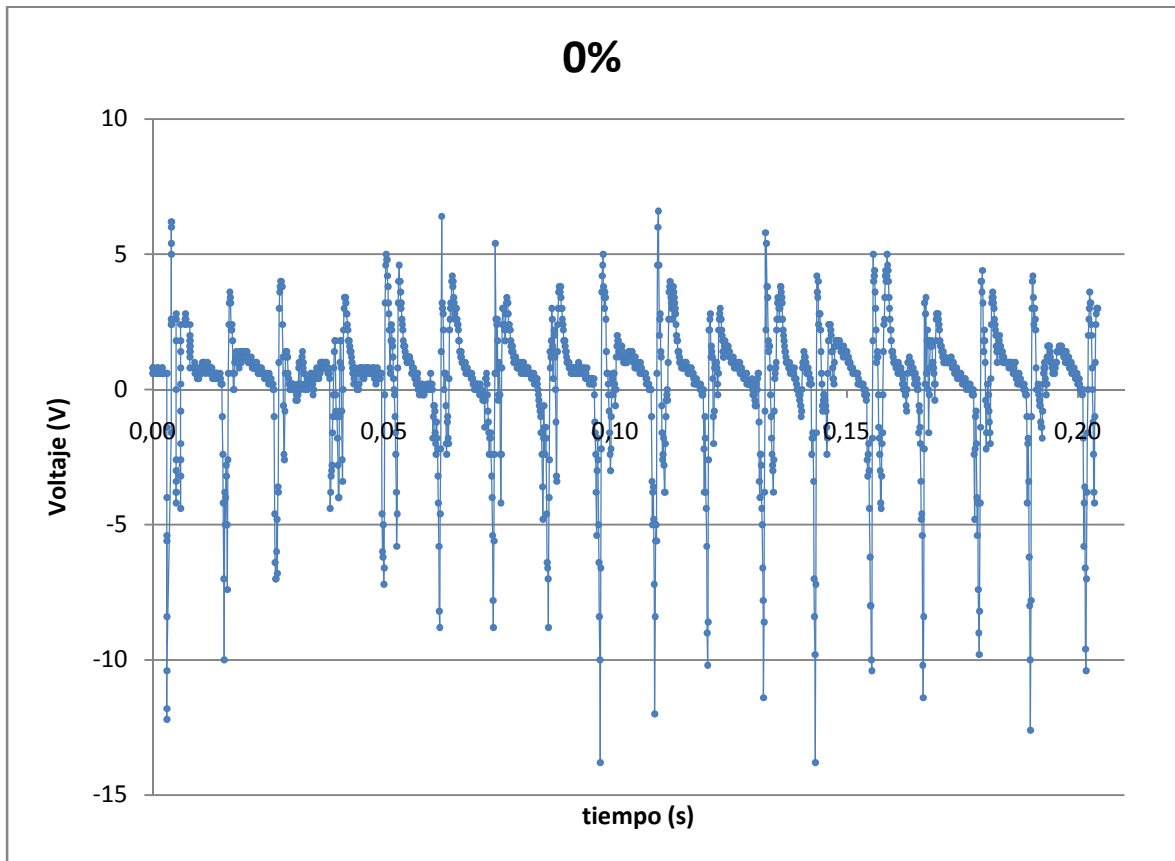


Figura 4.9. Señal producida por una probeta, con 0% de partículas de titanato de bario en el experimento con el sistema motor.

Este diagrama nos permite observar el comportamiento de la probeta cuando es golpeado el material compuesto piezoeléctrico de manera continua a fuerza constante. Se puede decir que la señal recogida tiene la misma forma, en primera aproximación, a la del primer experimento. Se puede ver que la respuesta del piezoeléctrico comienza con un pico estrecho y fuerte negativo, después experimenta un pico también fuerte positivo y como paso previo al siguiente ciclo la señal se amortigua.

Para poder ilustrar mejor este análisis, a continuación se muestra una imagen aumentada de la señal anterior.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

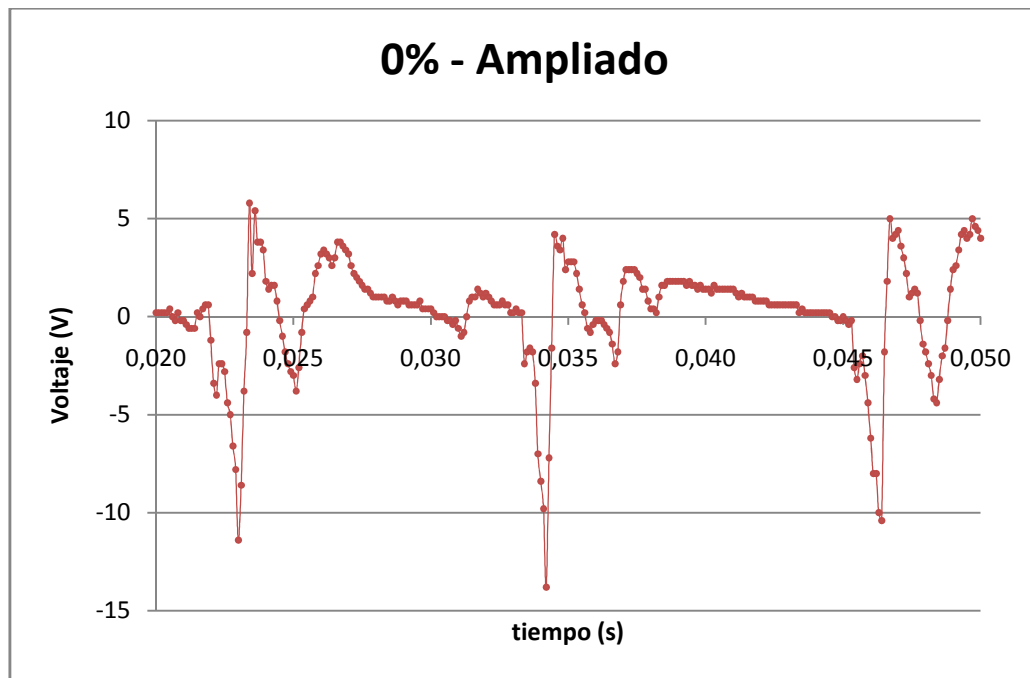


Figura 4.10. Ampliación del anterior diagrama. Señal producida por una probeta, con 0% de partículas de Titanato de bario en el experimento con el sistema motor.

Una vez se muestran los datos a una escala lo suficientemente amplia, se puede ver que la forma de los mismos no es exactamente la esperada respecto a la del primer experimento. A pesar de estas diferencias, los datos obtenidos son susceptibles de ser comparados con los del anterior experimento si se tienen en cuenta ciertos factores asociados a la propia naturaleza del ensayo analizado en este punto.

Los picos negativos siguen siendo los primeros en aparecer y los de mayor valor. La primera gran diferencia está en los máximos positivos, son de menor valor. Ambos picos son más anchos, es decir, más lentos y el posterior amortiguamiento de la señal no se hace de manera tan limpia como en el primer análisis. La principal razón de estas diferencias proviene del hecho de que el sistema es totalmente dinámico, dicho de otra manera, la probeta es golpeada a fuerza y velocidad constante. Una vez iniciado el ensayo, los datos eran tomados cuando la señal recogida por el osciloscopio se estabilizaba. Con esto se consiguió que la probeta estuviera en un estado dinámico periódico, caso contrario a los ensayos anteriores. El continuo golpeo del sistema motor sobre la probeta hace que las cadenas se muevan de manera análoga a la explicada en el punto primero de este apartado, pero al volver a ser golpeada de nuevo, con la misma fuerza, el material compuesto no tiene tiempo suficiente para recuperarse del todo del anterior impacto, lo que hace que los picos alcanzados sean menores, y más lentos (menos instantáneos).

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Otro factor a tener en cuenta es que debido a la velocidad de impacto y a su manera continua de aplicación, no se permitía a la probeta liberar toda la energía absorbida del impacto y transformada en energía elástica, provocando una interferencia durante toda la señal. Este ruido que aparece durante todas las curvas no es lo suficientemente fuerte como para tapar los datos realmente significativos, pero es importante tenerlo en cuenta para el análisis de los mismos.

Para poder obtener un análisis completo y poder sacar conclusiones adecuadas, a continuación se muestran los diagramas de otras probetas sometidas al mismo ensayo y para poder comparar correctamente, posteriormente se muestran diagramas ampliados de los mismos como el hecho en el caso de la probeta de 0%.

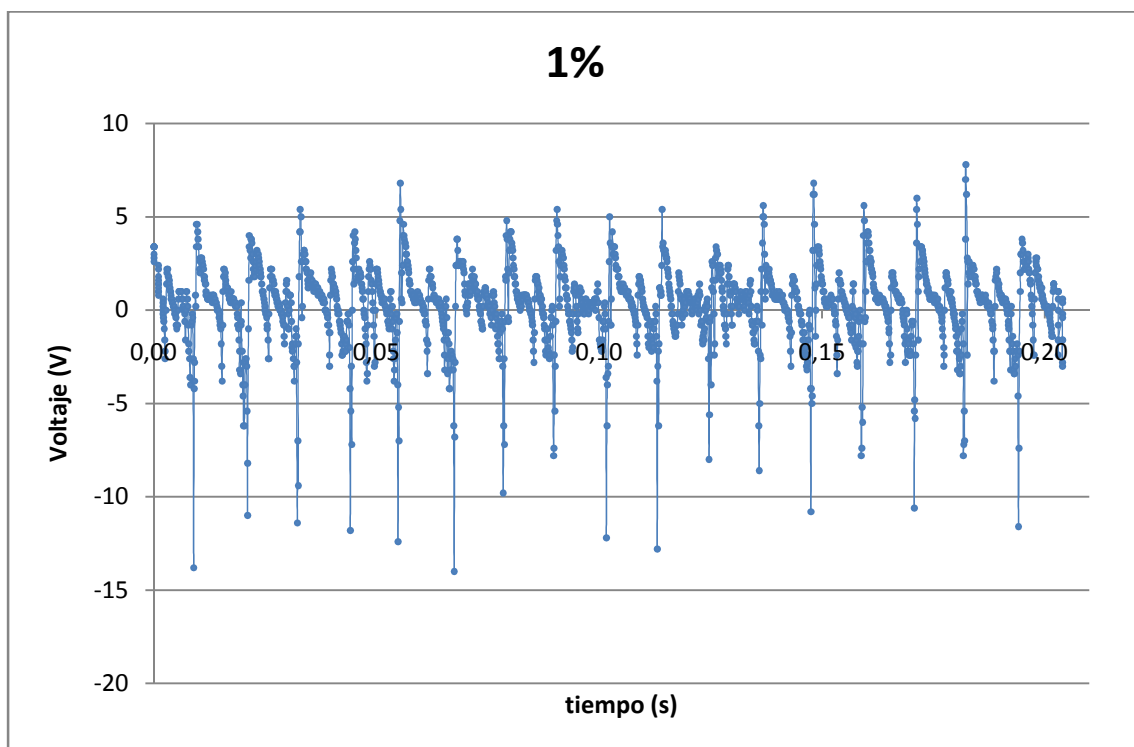


Figura 4.11. Señal producida por una probeta, con 1% de partículas de titanato de bario en el experimento con el sistema motor.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos
basados en PVDF – BaTiO₃

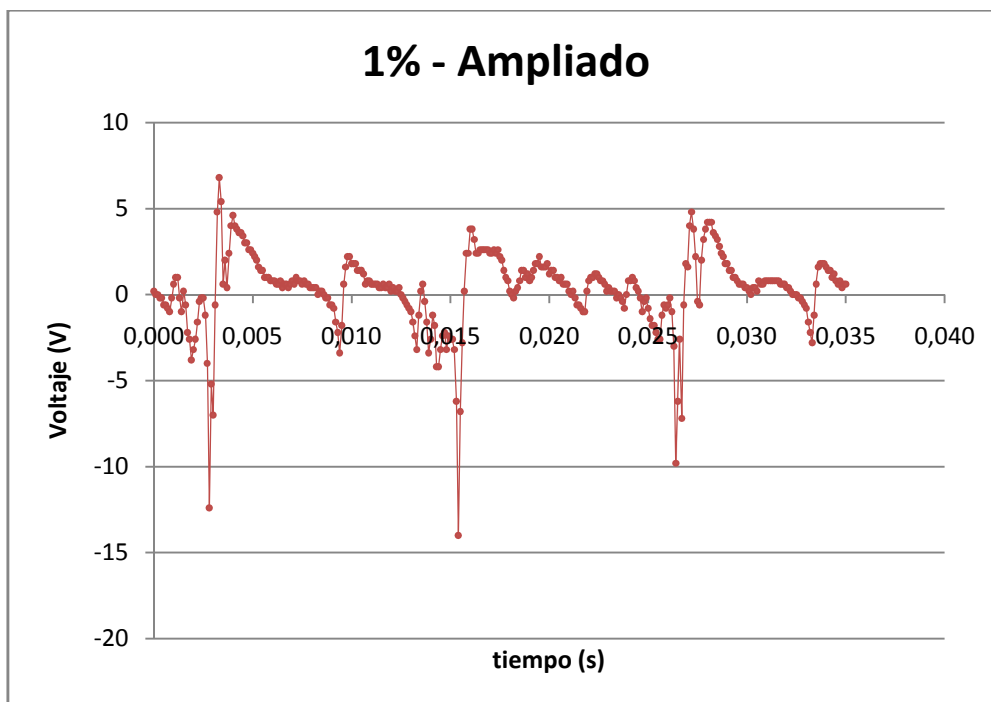


Figura 4.12. Ampliación del anterior diagrama. Señal producida por una probeta, con 1% de partículas de Titanato de bario en el experimento con el sistema motor.

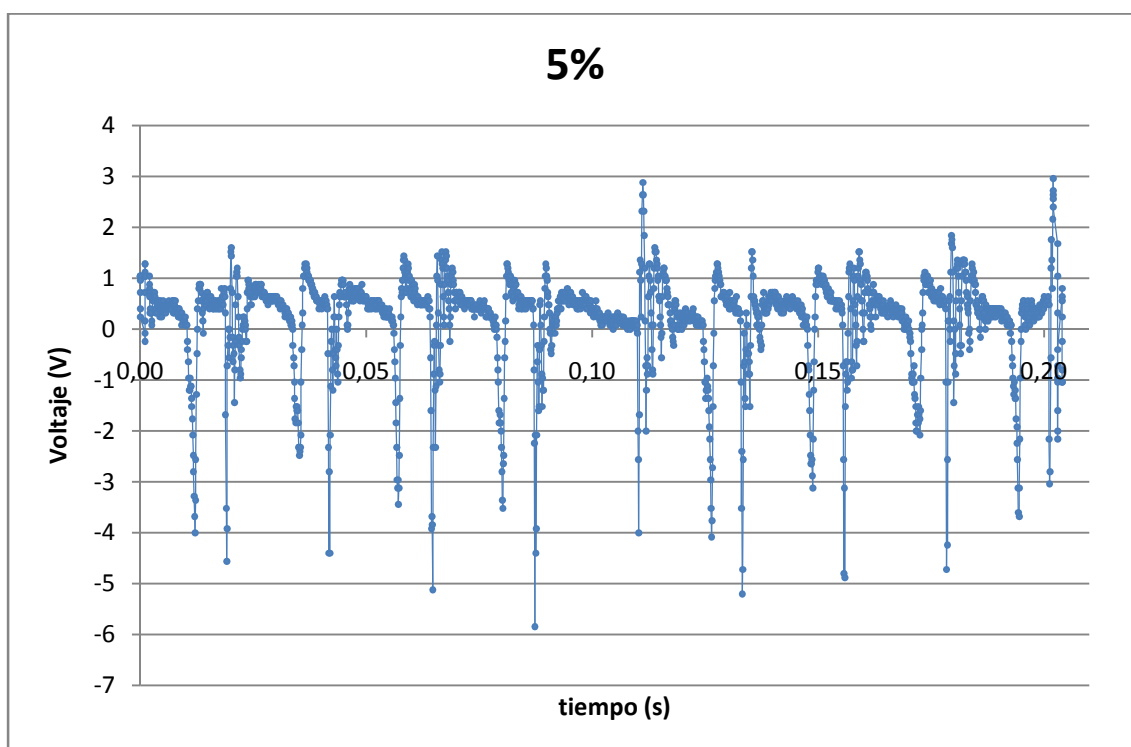


Figura 4.13. Señal producida por una probeta, con 5% de partículas de Titanato de bario en el experimento con el sistema motor.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos
basados en PVDF – BaTiO₃

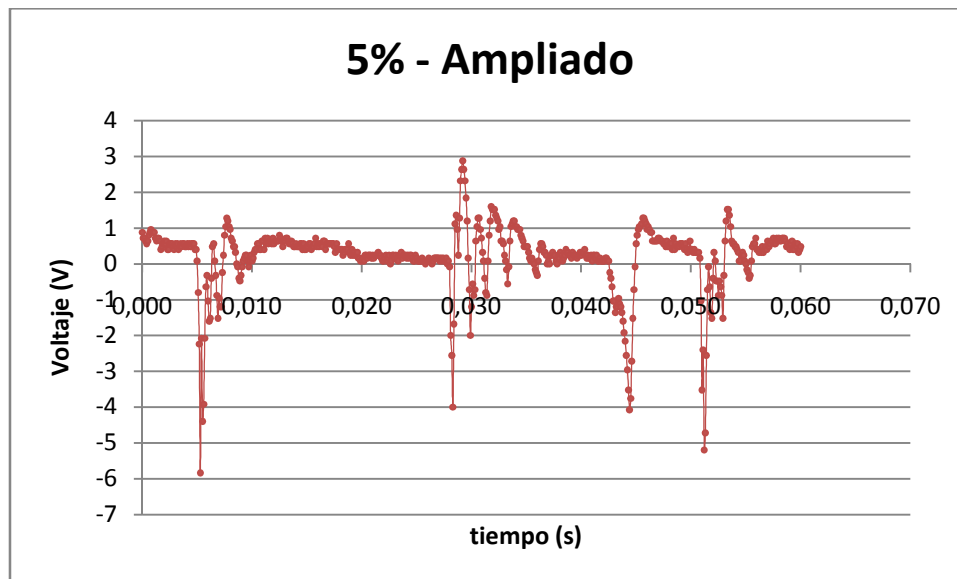


Figura 4.14. Ampliación del anterior diagrama. Señal producida por una probeta, con 5% de partículas de Titanato de bario en el experimento con el sistema motor.

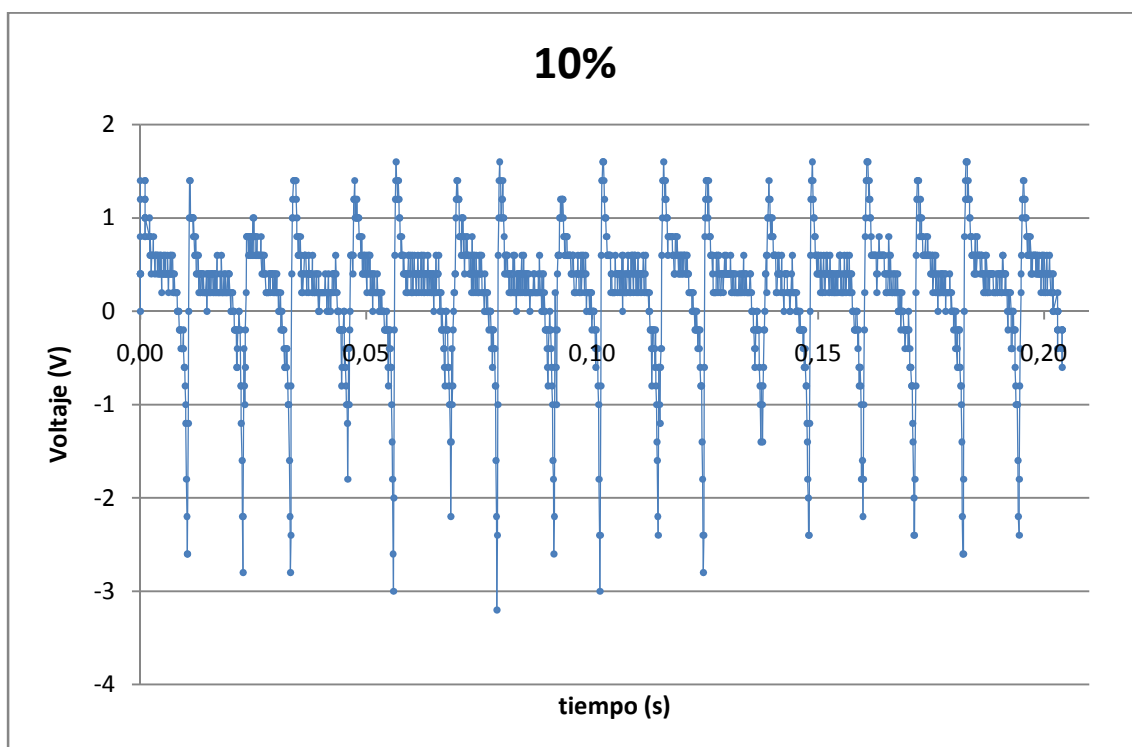


Figura 4.15. Señal producida por una probeta, con 10% de partículas de Titanato de bario en el experimento con el sistema motor.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

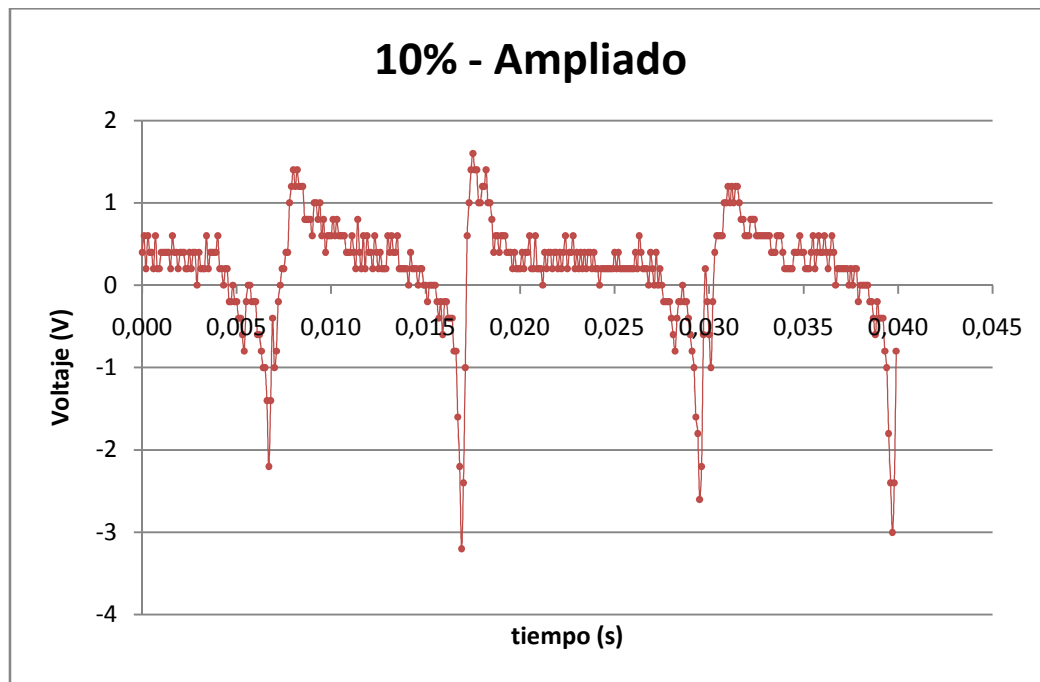


Figura 4.16. Ampliación del anterior diagrama. Señal producida por una probeta, con 10% de partículas de Titanato de bario en el experimento con el sistema motor.

Comparando los diagramas adjuntos con los dos primeros, se puede observar que la forma de la curva es aproximadamente similar. Es decir, el comportamiento de las probetas de diferentes porcentajes de Titanato de bario dentro de matriz polimérica de PVDF mantiene una concordancia general entre ellas, y confirman además que, salvando las diferencias anteriormente comentadas asociadas al experimento dinámico del motor, las probetas ofrecen una respuesta análoga a la del experimento de la bola vertical.

Para complementar los diagramas obtenidos en este ensayo, a continuación se muestra una tabla con los parámetros característicos de las señales.

	Contenido en peso de BaTiO ₃							
	0%	0% - B	1%	1% - B	5%	5% - B	10%	10% - B
V1 (V)	-13,8	-14,4	-12,4	-7	-4	-2,56	-3,2	-3,92
V2 (V)	4,2	3,6	6,8	2,2	2,88	1,36	1,6	2
$\Delta(V2-V1)$ (V)	18	18	19,2	9,2	6,88	3,92	4,8	5,92
t amortiguamiento (ms)	11,6	11,3	12,6	9,6	14,2	10,6	10,4	10,2
t entre golpes (ms)	13,1	11,8	13	10,3	16,1	11,6	12,6	11,5
Frecuencia (golpes/s)	89,04	88,43	88,58	88,59	87,96	88,51	88,49	88,23

Tabla 4.2. Parámetros característicos de las curvas analizadas para el experimento del sistema motor. La muestra x%-B hace referencia a una segunda toma de datos de la probeta en sí.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Los valores V1 y V2 hacen referencia a los valores de voltaje mínimo y máximo respectivamente. En cuanto a los tiempos definidos, el tiempo de amortiguamiento se entiende como el tiempo desde que se produce el golpe sobre la probeta hasta que la señal que se produce como respuesta se amortigua y desaparece. El tiempo entre golpes hace referencia al tiempo entre dos impactos consecutivos del sistema motor. Por último la frecuencia define la frecuencia con la que el sistema golpea a la muestra.

Para hacer más visual el análisis, se han representados dichos datos en los siguientes gráficos.

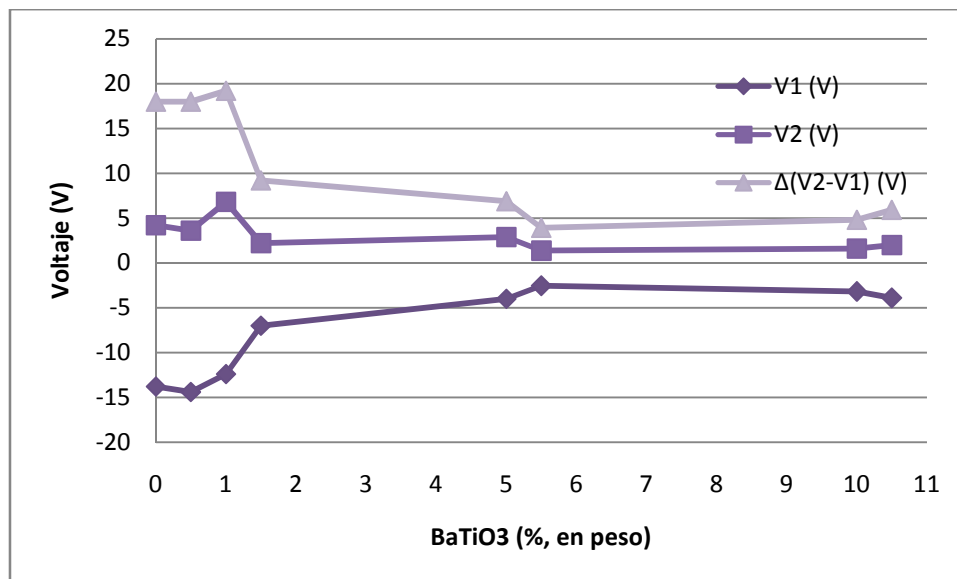


Figura 4.17. Representación de los voltajes picos y su diferencia para cada muestra, cabe destacar que se han realizados dos medidas de cada % de la serie.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

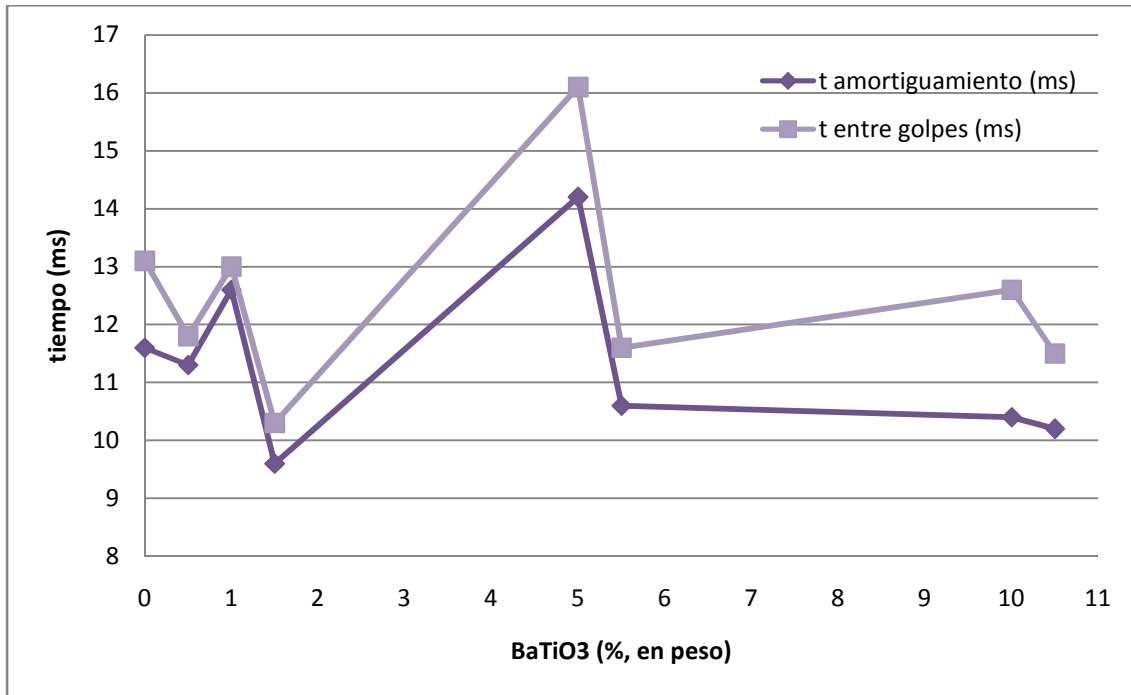


Figura 4.18. Representación de los tiempos definidos para cada muestra, cabe destacar que se han realizado dos medidas de cada % de la serie.

Teniendo en cuenta todos los datos representados y resumidos arriba se pueden apuntar varias ideas. La primera, como se sugirió al principio de este punto, los voltajes pico positivos son sensiblemente menores a los primeros, en torno a la mitad. En cuanto a los mínimos en los valores de 0% y 1% alcanzan mínimos muy altos, pero estos valores disminuyen considerablemente en mayores cantidades de cerámico. Es decir, cuanto mayor es la cantidad de BaTiO₃, la respuesta se vuelve más atenuada en cuanto a valores pico. Comportamiento que no se da en el experimento vertical hasta que se alcanzan valores altos de titanato de bario, esto se puede explicar por la no liberación total de la energía elástica en este ensayo. Como consecuencia directa de esto, los saltos de voltaje que se producen se ven reducidos drásticamente cuando se alcanzan valores del 5% o más.

En cuanto a las variables temporales, se puede observar que todas las permanecen constantes para las diferentes muestras. El tiempo de amortiguamiento de la señal permanece entorno a los 10 milisegundos. Y el tiempo entre golpes también oscila en torno a los 12 milisegundos. Una valoración que ofrecen estos datos es el hecho de que la capacidad amortiguadora de las probetas permanece constante a lo largo de todas las concentraciones de material cerámico. Esto puede darnos una idea de que la recuperación del estado natural de los materiales piezoeléctricos es independiente de la cantidad de titanato de bario en la probeta,

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

pero hay que tener cuidado con esta afirmación, ya que el experimento es a frecuencia constante (premisa que se comprueba en el siguiente párrafo), independientemente de si al material le ha dado tiempo a volver al reposo o no. Cuando se midió el tiempo de amortiguamiento se hizo gráficamente, en los casos del 5% y 10% sí que está claro que la señal estaba amortiguada antes del siguiente impacto, pero en los otros no (0% y 1%). Teniendo, además, en cuenta que los valores picos de voltaje son elevados a bajos porcentajes y mucho menores para altos porcentajes se puede entender que el amortiguamiento se haya dado así. Ya que cuanto mayor sea el valor del voltaje inicial, mayor tiempo necesita el material para disiparlo, hecho que se da en el 0% y 1%. Mientras que el caso contrario se da en las concentraciones de 5% y 10%, como los valores de los picos son muchos menores, la probeta puede disiparlos de manera mucho más rápida, dándole tiempo a amortiguarla totalmente antes del siguiente golpe.

Respecto de la frecuencia de golpeo, como se puede observar en la tabla 4.2, es un parámetro que se mantiene entre unos valores muy ajustados, pudiendo acotarlos entre 88 y 89 golpes por segundo. La medida de esta variable se ha llevado a cabo para confirmar una de las hipótesis del experimento del motor. La velocidad de giro se considera constante, ya que al ser un motor eléctrico, y alimentarlo a voltaje y amperaje constante, este ha de girar en torno a un mismo valor. Como podemos ver esta suposición hecha a priori se cumple con mucha precisión. Cabe destacar que para asegurar que este parámetro era medido de manera exacta y representativa a todos los datos de cada señal medida se ha llevado a cabo a través de un análisis de los mismos por transformada rápida de Fourier (FFT).

La transformada discreta de Fourier (DFT) es un tipo de transformada discreta utilizada en el análisis de Fourier. Transforma una función matemática en otra, obteniendo una representación en el dominio de la frecuencia, siendo la función original una función en el dominio del tiempo. Pero la DFT requiere que la función de entrada sea una secuencia discreta y de duración finita. Dichas secuencias se suelen generar a partir del muestreo de una función continua, como puede ser la voz humana. Al contrario que la transformada de Fourier en tiempo discreto (DTFT), esta transformación únicamente evalúa suficientes componentes frecuenciales para reconstruir el segmento finito que se analiza. Utilizar la DFT implica que el segmento que se analiza es un único período de una señal periódica que se extiende de forma infinita; si esto no se cumple, se debe utilizar una ventana para reducir los espurios del espectro. Por la misma razón, la DFT inversa (IDFT) no puede reproducir el dominio del tiempo completo, a no ser que la entrada sea periódica indefinidamente. Por estas razones, se dice que la DFT es una transformada de Fourier para análisis de señales de

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

tiempo discreto y dominio finito. Las funciones sinusoidales base que surgen de la descomposición tienen las mismas propiedades.

La entrada de la DFT es una secuencia finita de números reales o complejos, de modo que es ideal para procesar información almacenada en soportes digitales. En particular, la DFT se utiliza comúnmente en procesamiento digital de señales y otros campos relacionados dedicados a analizar las frecuencias que contiene una señal muestreada, también para resolver ecuaciones diferenciales parciales, y para llevar a cabo operaciones como convoluciones o multiplicaciones de enteros largos. Un factor muy importante para este tipo de aplicaciones es que la DFT puede ser calculada de forma eficiente en la práctica utilizando el algoritmo de la transformada rápida de Fourier o FFT (Fast Fourier Transform), ya que este tiene la propiedad de reducir el número de operaciones que se requiere para procesar una señal de N puntos de $2N^2$ operaciones que requeriría utilizando la DFT a $2N \log N$.

En el caso del presente proyecto una vez procesada la señal recogida por el osciloscopio a través del algoritmo FFT con un ordenador se representa el diagrama del módulo de la potencia (Originalmente se denomina Densidad Espectral de la Potencia y se define como el cuadrado de la amplitud de la señal sinusoidal que se utiliza para representar la señal de la que se ha hecho la FFT), y el pico de mayor tamaño es la frecuencia, en este caso de golpeo, mayoritaria. El resto de picos pueden ser ruido, o picos de resonancia del primero. A continuación, en la siguiente figura se pueden observar los diagramas de potencia para cada muestra, habiendo sido ampliada entorno al punto máximo de frecuencia.

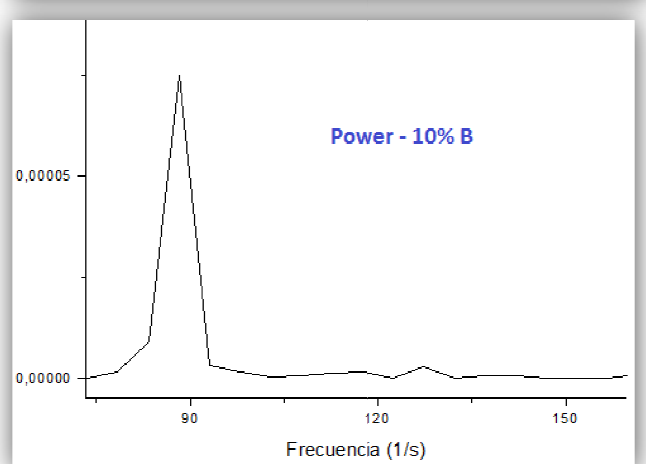
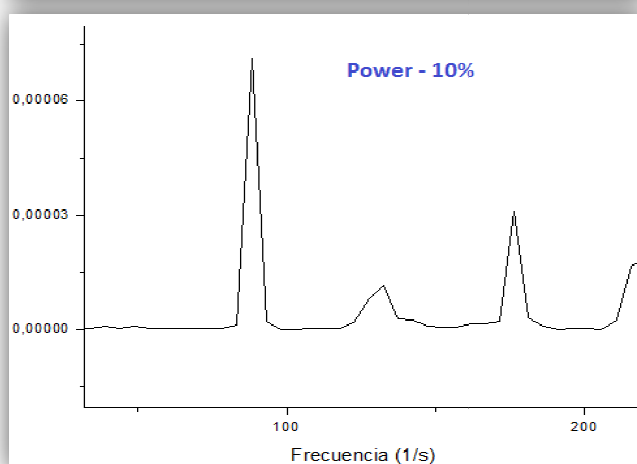
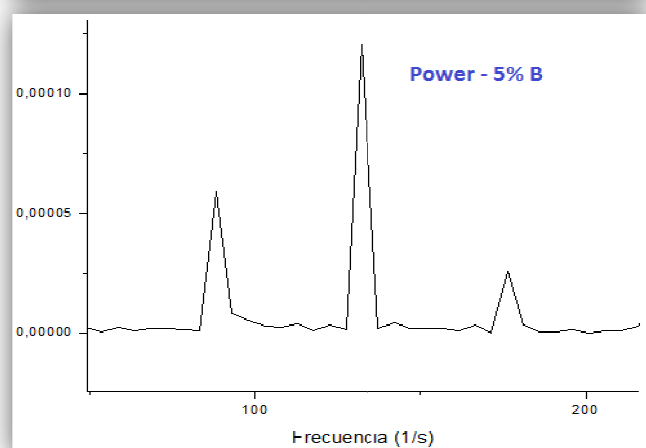
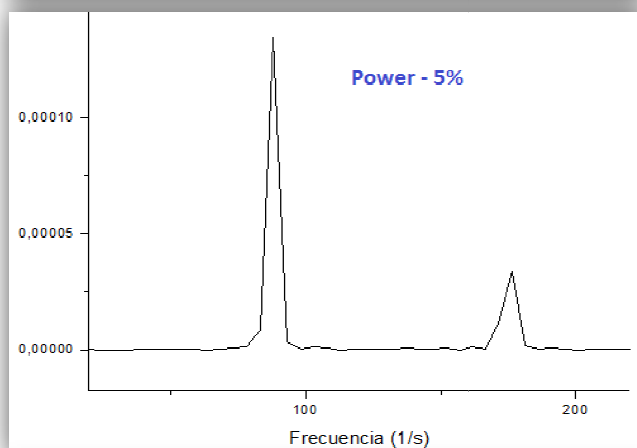
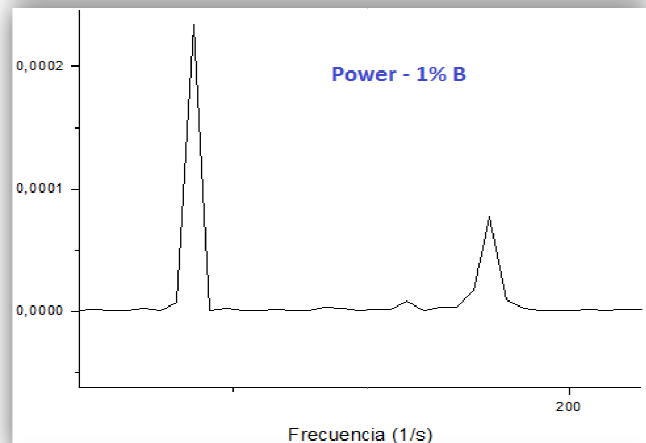
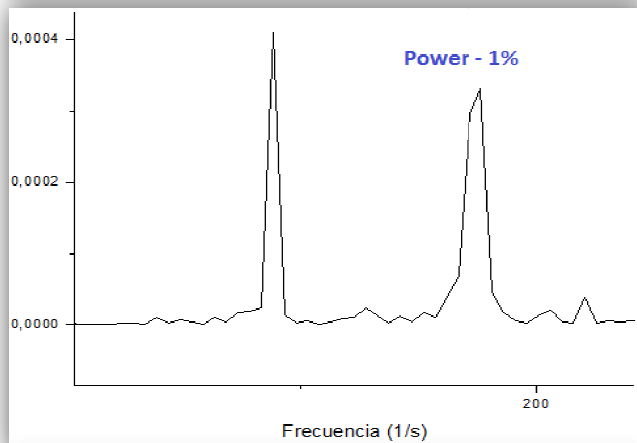
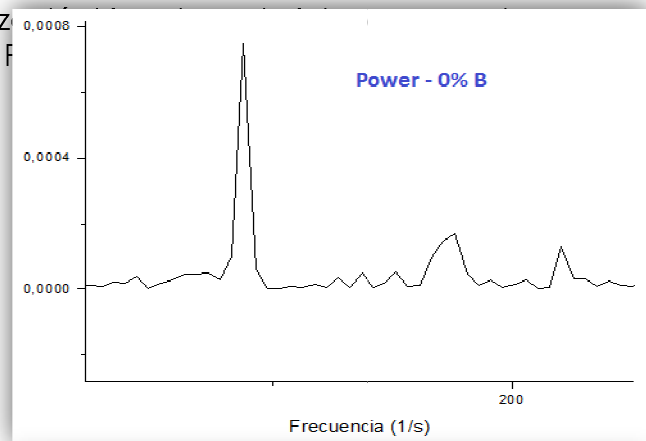
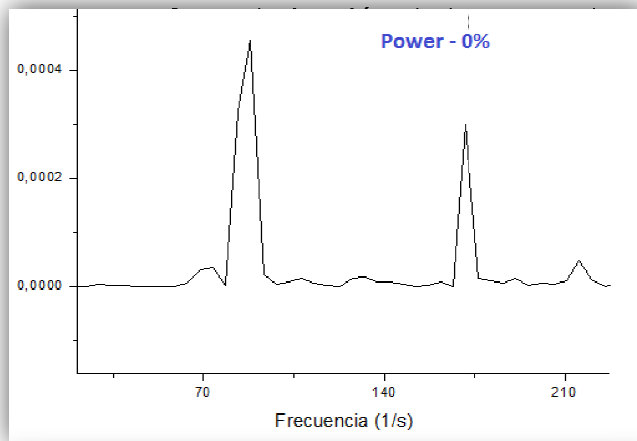


Figura 4.19. Diagramas de Potencia de la FFT (transformada rápida de Fourier) de cada señal de datos obtenida. Se subraya el pico entorno a 88 s⁻¹ en todos los casos.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Este proyecto tiene como objetivo principal la caracterización de un material compuesto piezoeléctrico con matriz de PVDF y relleno con contenidos variables de partículas de titanato de bario (0%, 1%, 5% y 10%). Para ello se han llevado a cabo varias acciones de manera paralela que ya han sido descritas en apartados anteriores. Como resultado de todo lo realizado se procede a exponer las conclusiones obtenidas en cada uno de los diferentes apartados del presente estudio.

En primer lugar se ha desarrollado un proceso de obtención de probetas sencillo, reproducible y optimizado para el tipo de ensayos que se querían realizar sobre ellas. Como se ha podido observar, se fueron probando varias configuraciones y a través de su posterior análisis se ha podido deducir que el sistema electrodo-probeta-electro en su opción tercera (Capa de polímero entre dos portamuestras parcialmente sujeto, es decir, con una probeta sujeta al polímero a través del proceso térmico y la otra libre, sin ninguna clase de sujeción) es el óptimo para realizar ensayos de medida de respuesta piezoeléctricas. Ya que se obtiene la unión de las ventajas de las dos opciones anteriores. Se consigue un libre movimiento del polímero en el sentido de la fuerza aplicada necesario para que se produzca el comportamiento piezoeléctrico y a la vez se mantiene una integridad física necesaria en el montaje del sistema.

En segundo lugar, se llevó a cabo un estudio para buscar la mejor manera de medir a través de ensayos sencillos las propiedades piezoeléctricas del material compuesto PVDF-BaTiO₃. El ensayo de la bola vertical nos permite obtener, no solo los datos de los voltajes pico de las probetas, sino que la forma de la curva consiguiendo así obtener una mayor cantidad de parámetros con los que caracterizar la respuesta piezoeléctrica de las probetas sometidas al mismo. Y todo ello con un ensayo muy sencillo tanto en montaje como en su posterior análisis de datos. Respecto al ensayo del motor vibracional el montaje es más complejo y requirió un mayor trabajo de documentación y diseño. Este experimento complementa muy bien al de la bola vertical ya que somete a la probeta al mismo efecto físico (fuerza instantánea normal a la superficie de la probeta y uniformemente distribuida) pero añadiendo el factor dinámico. La mayoría de las aplicaciones de los materiales piezoeléctricos, y sobre todo en los polímeros de esta naturaleza, implica estar continuamente utilizando esta propiedad, como puede ser un micrófono, no recoge una única señal de voz y en base a la misma produce una respuesta eléctrica, sino que lo está haciendo de manera continua.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Respecto al análisis de las probetas en función del porcentaje en peso de partículas de titanato de bario presente en su composición, cabe destacar que para el ensayo de la bola vertical a medida que aumenta la cantidad de cerámico en la muestra, los picos de voltaje medidos aumentan, esto se puede atribuir a que mejoran las propiedades mecánicas del material y esto hace que la absorción de energía cinética sea menor. Pero esta relación creciente se ve truncada en el caso del 10%. Este resultado podría atribuirse a que para altos contenidos en BaTiO₃ entra en juego el efecto piezoeléctrico del titanato de bario, que es opuesto en signo al del PVDF y que al ser de sentido contrario al del polímero hace que se contrarreste los picos de la señal de respuesta (Esterly, 2002). Respecto al tiempo que tarda la señal en desaparecer, o tiempo de amortiguamiento, se puede ver una tendencia creciente del parámetro. En los valores de 0% y 1% se mantiene en torno a los 10 ms y en los otros dos casos, cuando el Titanato está presente en un 5% y 10% en peso, este valor se triplica. Al estar presente en mayor proporción el titanato de bario el comportamiento piezoeléctrico de su red cristalina gana importancia, y esto es lo que hace que este valor aumente (Whenzhong, 2011).

En el caso del experimento del motor vibracional, los voltajes pico positivos son sensiblemente menores a los primeros, en torno a la mitad. En cuanto a los mínimos en los valores de 0% y 1% alcanzan picos negativos muy altos, pero estos valores disminuyen considerablemente en mayores cantidades de cerámico. Es decir, cuanto mayor es la cantidad de refuerzo, la respuesta se vuelve más atenuada en cuanto a valores pico. Comportamiento que no se da en el experimento vertical hasta alcanzar altos porcentajes de titanato de bario, esto se puede explicar por la no liberación total de la energía elástica en este ensayo. Como consecuencia directa de esto, los saltos de voltaje que se producen se ven reducidos drásticamente cuando se alcanzan valores del 5% o más.

Como resumen de todo lo descrito podemos decir que gracias a ambos experimentos podemos describir el comportamiento piezoeléctrico de las probetas ensayadas, abriendo la puerta a futuras caracterizaciones del material compuesto en mayor profundidad, buscando comportamientos o propiedades más concretas.

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS y BIBLIOGRAFÍA

Angus, 2003	C. Angus, Análisis Mecánico diferencial, 2003.
Rajamani, 2006	R. Rajamani, Carbon Nanotube-based Transparent Thin Film Acoustic Actuators and Sensors. Sensors and Actuators A132 (2006) 626-631.
A.C. Caballero, 1994	A.C. Caballero, Titanato de Bario Cerámico. Bol. Esp. Ceram. Vidr. 33 (1994) 1, 5-21.
Akbar, 2011	A. AKBAR YOUSEFI, Influence of Polymer Blending on Crystalline Structure of PolyvinylideneFluoride, Iradian Polymer Journal 20 (2), 2011, 109-121.
Bao 2011	S.P. Bao , G.D. Liang , S.C. Tjong , <i>Effect of mechanical stretching on electrical conductivity and positive temperature coefficient characteristics of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanofiber composites prepared by non-solvent precipitation</i> , CARBON 49 (2011) 1758 –1768.
Chanmal,2008	C. V. Chanmal, J. P. Jog, <i>Dielectric relaxations in PVDF/BaTiO₃ nanocomposites</i> , eXPRESS Polymer Letters Vol.2, No.4 (2008) 294–301.
Chuan, 2002	X. Chuan-xi et al , <i>The Dielectric Properties and Preparation Method of BaTiO₃/ PVDF 0-3 Composites</i> , Journal of Wuhan University of Technology- Mater Sci Ed, Vol 17.nº4, 2002.
Esterly, 2002	Daniel M. Esterly, Manufacturing of Poly(vinylidene fluoride) and Evaluation of its Mechanical Properties. August 9, 2002. Blacksburg, Virginia.
Gimenes, 2005	R. GIMENES, <i>Síntese e Caracterização de Compósitos Poli(fluoreto de vinilideno-trifluoretileno)/Titanato de Bário para uso em Regeneração Tecidual Guiada</i> , Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, 2005.
Gregorio, 1999	R. Gregorio Jr., E.M. Ueno, J. Mater. Sci. 34 (1999) 4489.
Hongying, 2006	Q. Hongying et al. ,Dielectric Behavior of Nano- PbTiO ₃ /PVDF Nanocomposites In-situ synthesized by the Sol-gel Method, Journal of Wuhan University of Technology- Mater Sci Ed, Vol 21 nº2, 2006.
Hsiang, 2001	HSING-I HSIANG, KWO-YIN LIN, FU-SU YEN, CHI-YUEN HWANG, <i>Effects of particle size of BaTiO₃ powder on the dielectric properties of BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites</i> , Journal of Material Science, 36 (2001) 3809 – 3815.
Janiczek, 2000	Tomasz Janiczek, Analysis of PVDF transducer signals stimulated by echanical tension. Journal of Electrostatics 51-52 (2001) 167-172.
Jiménez, 1995	B. Jiménez, Materiales Piezoeléctricos: formas de presentación, ventajas y desventajas en las aplicaciones. Bol. Soc. Cerám. Vidrio. 34 [5-6] 272-276 (1995).
Jung Park, 2005	Y. Jung Park , Yong Soo Kang , Cheolmin Park, <i>Micropatterning of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solutions</i> , European Polymer Journal 41 (2005) 1002–1012.
Kai, 2011	Kai Ke et al., <i>Crystallization behavior of poly (vinylidene fluoride)/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites</i> , J Mater Sci (2011) 46:1542–1550.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos
basados en PVDF – BaTiO₃

Kamal, 1980	M. R. Kamal, D. M. Kalyon, and J. Dealy, <i>An integrated experimental study of the injection molding behavior of some polyethylene resins</i> , <i>Polymer Engineering & Science</i> , vol. 20, no. 17, pp. 1117–1125, 1980.
Kobayashi, 2008	Y. Kobayashi, T. Tanase, T. Tabata, T. Miwa, M. Konno, <i>Fabrication and dielectric properties of the BaTiO₃–polymer nano-composite thin films</i> , <i>Journal of the European Ceramic Society</i> 28 (2008) 117–122.
Kulek, 2007	J. Kućek, I. Szafraniak, B. Hilczer, M. Połomska, <i>Dielectric and pyroelectric response of PVDF loaded with BaTiO₃ obtained by mechanosynthesis</i> , <i>Journal of Non-Crystalline Solids</i> 353 (2007) 4448–4452.
Li, 2010	Y.C. Li, S.C. Tjong, R.K.Y. Li, <i>Electrical conductivity and dielectric response of poly(vinylidene fluoride)–graphite nanoplatelet composites</i> , <i>Synthetic Metals</i> 160 (2010) 1912–1919.
Li, 2011	Y. C. Li, S. C. Tjong, R. K. Y. Li, <i>Dielectric properties of binary polyvinylidene fluoride/barium titanate nanocomposites and their nanographite doped hybrids</i> , <i>eXPRESS Polymer Letters</i> Vol.5, No.6 (2011) 526–534.
Lovinger, 1982	Lovinger, A.J. <i>Macromolecules</i> 15, 40 (1982).
Mago, 2008	G.Mago, D. M. Kalyon, and F. T. Fisher, <i>Membranes of Polyvinylidene Fluoride and PVDF Nanocomposites with Carbon Nanotubes via Immersion Precipitation</i> , Hindawi Publishing Corporation <i>Journal of Nanomaterials</i> , Volume 2008, Article ID 759825, 8 pages.
Matushigue, 1980	K. Matsushige, K. Nagata, S. Imada, K. Takemura, <i>Polymer</i> 21 (1980) 1391.
Montero C, 2011	González Benito, Francisco Javier Martínez Tarifa, Juan Manuel. <i>Nuevos materiales nanocompuestos de PVDF y nanopartículas de titanato de bario. Proyecto final de carrera 2011.</i>
Montero F, 2011	González Benito, Francisco Javier Dania Olmos. <i>Nuevos Materiales Nanocompuestos basados en Polifluoruro de Vinilideno y nanopartículas de BaTiO₃. Proyecto fin de máster 2011.</i>
Ögüt, 2007	E. Ögüt, O. Sinan Yördema, Yusuf Z. Menceloğlu, Melih Papila, <i>Poly(vinylidene fluoride)/Zinc Oxide Smart Composite Material, Behavior and Mechanics of Multifunctional and Composite Materials 2007, Vol. 6526.</i>
Pilloni, 2010	M. Pilloni a,b, Julien Nicolasa,*, V. Marsauda, K. Bouchemala, F. Frongiab, A. Scanoc, G. Ennasb, C. Duberneta, <i>Pegylation and preliminary biocompatibility evaluation of magnetite–silica nanocomposites obtained by high energy ball milling</i> , <i>International Journal of Pharmaceutics</i> 401 (2010) 103–112.
Rathod, 2010	V.R. Rathod, <i>Characterization of a large-area PVDF thin film for electro-mechanical and ultrasonic sensing applications. Sensors and Actuators A</i> 163 (2010) 164-171.
Seminara, 2011	Lucia Seminara, <i>Electromechanical Characterization of Piezoelectric PVDF Polymer Films for Tactile Sensors in Robotics Applications. Sensors and Actuators A</i> 169 (2011) 49-58.
Sencadas, 2006	V. Sencadas, R. Gregorio Filho, S. Lanceros-Mendez, <i>Processing and characterization of a novel nonporous poly(vinylidene fluoride) films in the β phase</i> , <i>Journal of Non-Crystalline Solids</i> 352 (2006) 2226–2229.

Caracterización de la respuesta piezoeléctrica de materiales compuestos basados en PVDF – BaTiO₃

Seok, 2008	J. Seok Lee, Gwang Ho Kim, Woo Nyon Kim, Kyung Hwan, Hyeong Tae Kim, Seung Sang Hwang, and Soon Man Hong, <i>Crystal Structure and Ferroelectric Properties of Poly(vinylidene fluoride)-Carbon nano tube Nanocomposite Film</i> , Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 491, pp. 247–254, 2008.
Sharma, 2011	Tushar Sharma, Patterning piezoelectric thin film PVDF-TrFE based pressure sensor for catheter application. Sensors and Actuators A xxx (2011) xxx-xxx.
Shiyue Qu, 2007	Shiyue Qu, Piezoresistive behavior of polymer reinforced by expanded graphite. Composites Science and Technology 67 (2007) 231-237.
Solef® and Hylar® PVDF	Solef® and Hylar® PVDF, Design and Processing Guide.
Son, 2008	Y.H. Son et al. <i>Characteristics of BaTiO₃- PVDF 0-3 Composite Film for Inorganic Electro-Luminescence Device</i> . Integrated Ferroelectrics, 98: 183-191, 2008.
Sparkler Ceramics	www.sparklceramics.com
Stewart, 2001	Mark Stewart, Measuring Piezoelectric d ₃₃ coefficients using the Direct Method. National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK (2001).
Wang, 2002	Hsiao-Lin, Wang, Structure and Dielectric Properties of Perovskite - Barium Titanate (BaTiO ₃), Dec 04, 2002.
Whenzhong, 2011	Wenzhong M, Xiaolin Wang, Jun Zhang, <i>Crystallization kinetics of poly(vinylidene fluoride)/MMT, SiO₂, CaCO₃, or PTFE nanocomposite by differential scanning calorimeter</i> , J Therm Anal Calorim (2011) 103:319–327.
Wikipedia	www.wikipedia.org
Yongrae, 2002	Yongrae Roh, Characterization of All the Elastic, Dielectric, and Piezoelectric Constants of Uniaxially Oriented Poled PVDF Films. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. Vol 49, No 6, June, 2002.